



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2011

**Alexandre Marques
Azevedo**

**Ressonância ferromagnética de filmes finos de
ferrite de zinco**



**Alexandre Marques
Azevedo**

**Ressonância ferromagnética de filmes finos de
ferrite de zinco**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Nikolai A. Sobolev, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

O júri

Presidente

Prof. Dra. Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral
Monteiro

Professora Associada do Departamento de Física da Universidade
de Aveiro

Prof. Dr. João Pedro Esteves de Araújo

Professor Auxiliar do Departamento de Física e Astronomia da
Universidade do Porto

Prof. Dr. Nikolai Andreevitch Sobolev

Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de
Aveiro

Agradecimentos

Agradeço a disponibilização das amostras pelo Prof. Doutor Michael Lorenz.

Não esqueço também a ajuda da Doutora Maria Rosário Soares na Difração de Raios-X. Lembro também a ajuda do Doutor Andrey Timopheev e do Lic. Mário Ribeiro em relação à determinação das constantes de anisotropia.

E claro agradeço toda a ajuda e esclarecimentos que me foram disponibilizados pelo meu orientador, o Prof. Doutor Nikolai Andreevitch Sobolev.

Resumo

Este projeto teve como objetivo o estudo de filmes finos de ZnFe_2O_4 (ZFO) crescidos por deposição por laser pulsado (PLD). As ferrites são muito sensíveis às condições de crescimento, e, por isso, é que apresentam uma variedade de propriedades em função do modo como são crescidas (microestrutura). Filmes finos de ferrites têm motivado vários estudos teóricos e experimentais devido a novas propriedades elétricas, óticas e magnéticas, bem como a aplicações destes materiais à microeletrônica, magneto-ótica e spintrônica.

As amostras foram crescidas por (PLD) sob específicas condições (pressão parcial de oxigênio, aquecimento, temperatura dos substratos), em substratos de r-safira, de SrTiO_3 (001), e de $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001). Medidas de ressonância ferromagnética (FMR) foram usadas para o estudo do comportamento magnético de várias séries de filmes finos de ZFO com diferentes orientações das amostras relativamente ao campo magnético externo. Dados da magnetização estática num SQUID, dados de difração de raios-X (DRX) e de energia de dispersão de raios-x (EDX) obtidos nas mesmas amostras foram analisadas em conjunto com os espectros de FMR com o intuito de atingir uma interpretação de confiança.

As medidas de FMR foram realizadas no intervalo de temperaturas entre 5 K e 420K a uma frequência de aproximadamente 9.4 GHz (banda X de micro-ondas) em campos magnéticos até aos 1.5T, num espectrómetro *ESP 300E da Bruker* equipado com criostatos de fluxo de azoto e hélio. Os espectros foram obtidos para rotações do campo magnético aplicado dentro do plano e fora do plano dos filmes.

A análise das dependências angulares dos espectros de FMR foi efetuada no âmbito do formalismo de Smith-Beljers. Praticamente todos os filmes exibiram a razão quase estequiométrica Zn/Fe e a presença de ordem magnética, mesmo que a fase de ferrite de zinco com a estrutura de espinela não foi detetada nas amostras crescidas a temperaturas de substrato inferiores a $T_{\text{sub}} = 1000\text{K}$. Também foi constatado que a qualidade cristalina depende fortemente da pressão parcial de oxigênio durante a deposição dos filmes. Filmes de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ monofásicas e com textura pronunciada foram obtidos em substratos de SrTiO_3 para $P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-3}$ mbar e $T_{\text{sub}} = 1000$ K. Medições de FMR revelaram a existência, nestes filmes, de anisotropia cúbica. Os valores de magnetização efetiva e parâmetro de anisotropia cúbica ($4\pi M_{\text{eff}} \approx 3.0\text{kOe}$ e $K_{1c} = -1.5 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$) foram obtidos através de uma análise detalhada dos espectros de *FMR*. Mesmo que nenhuma estrutura cristalina pudesse ser atribuída aos filmes crescidos a $T_{\text{sub}} < 1000$ K, ondas de spin bem resolvidas foram detetadas num destes a temperaturas criogénicas. O respetivo parâmetro de rigidez ($\sim 8 \times 10^{-8} \text{ erg/cm}$) é cinco vezes menor do que o valor previamente relatado na literatura para filmes de *ZFO*. A largura de linha é em todos os casos bastante grande, indicando heterogeneidades internas. Na maioria das amostras, ressonâncias adicionais foram observadas que podem resultar de: modos superficiais, ondas de spin e ou da presença de fases magnéticas diferentes.

Keywords

Ferromagnetic resonance, thin films, and zinc ferrite.

Abstract

The object of this study have been ZnFe_2O_4 (ZFO) thin films grown by pulsed laser deposition (PLD). The ferrites are extremely sensible to the growth conditions, so that they represent a variety of properties as a function of the growth conditions (microstructure). Ferrite thin films have motivated a lot of theoretical and experimental studies owing to novel electric, optical and magnetic properties and possible applications in microelectronics, magneto-optics and spintronics.

The samples were grown by pulsed laser deposition (PLD) under specific conditions (partial oxygen pressure, heating) on r-sapphire and (001) SrTiO_3 substrates, with and without SrRuO_3 buffer layers.

For the study of the magnetic behavior of various series of ZFO thin films, ferromagnetic resonance (FMR) measurements as a function of the temperature and sample orientation with respect to the external magnetic field have been performed. Static magnetization data measured in a SQUID magnetometer, energy-dispersive X-ray spectrometry results and x-ray diffraction (XRD) curves obtained on the same samples have been analyzed together with the FMR spectra in order to obtain the most full and reliable interpretation of the results.

FMR spectra were measured in the X-band ($f \approx 9.4$ GHz) at temperatures from 5 to 420K on a Bruker ESP 300E EPR spectrometer equipped with a helium and a nitrogen continuous flow cryostats. Azimuthal (in-plane) and polar (out-of-plane) angular dependences of the FMR spectra for sample rotation in external magnetic field up to 1.5 T have been measured. The analysis of the angular dependences of the spectra have been performed in the framework of the Smith-Beljers formalism. A zinc ferrite spinel phase has been found only in the samples grown at $T_{\text{sub}} = 1000\text{K}$.

Nevertheless, almost all samples exhibited a stoichiometric Zn/Fe ratio and magnetic (non-paramagnetic) ordering, even when the spinel phase was absent in film. The quality of the zinc ferrite films was found to be strongly dependent on the oxygen partial pressure during the deposition. Increasing of the oxygen pressure during the deposition efficiently removes second phases like iron and zinc oxides from the film. Monophase, highly textured zinc ferrite films have been grown on (001) SrTiO_3 substrates at $P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-3}$ mbar and $T_{\text{sub}} = 1000$ K.

FMR conducted on these films has revealed a fourfold cubic magnetic anisotropy with $4\pi M_{\text{eff}} \approx 3.0$ kOe e $K_{1c} = -1.5 \times 10^4$ erg/cm³. Though no crystalline structure could be found in the samples grown at $T_{\text{sub}} < 1000$ K, well-resolved spin wave spectra have been detected in one of them at cryogenic temperatures. The respective stiffness parameter ($\sim 8 \times 10^{-8}$ erg/cm) is at least five times smaller than the value reported formerly in zinc-ferrite films. The FMR line width is in all cases pretty large, indicating internal heterogeneities in the films. In most of the samples, additional resonances were detected, possibly due to surface modes, spin waves and the presence of different magnetic phases.

Índice

1	Introdução	1
2	Estado da arte.....	2
3	Ferrites de zinco	5
4	Conceitos teóricos.....	7
4.1	Magnetização espontânea.....	7
4.1.1	Interação dipólo-dipólo.....	7
4.1.2	Interação de troca.....	8
4.1.3	Interação de supertroca	8
4.2	Energia livre	8
4.2.1	Energia de Zeeman.....	9
4.2.3	Energia de anisotropia de forma.....	9
4.3	Ressonância Ferromagnética	10
4.4	Ressonância ferromagnética em filmes finos	14
4.5	Ondas de spin.....	18
5	Técnicas experimentais.....	19
5.1	PLD (Deposição por laser pulsado)	19
5.2	Difração de raios-X (DR-X)	19
5.3	SQUID (Dispositivo superconductor de interferência quântica).....	20
5.4	FMR (Ressonância ferromagnética)	20
5.4.1	Ponte de micro-ondas.....	22
5.4.2	Cavidade	23
5.4.3	Sistema de eletroímã	24
5.4.4	Modulação e detecção	24
5.4.5	Sistema de arrefecimento.....	25
5.4.6	Forma de linha	25
6	Resultados.....	26
6.1	Caracterização Estrutural	26
6.2	Caracterização magnética por SQUID e FMR.....	31
7	Conclusões	47
8	Bibliografia	49

1 Introdução

Esta dissertação propõe-se a caracterizar por ressonância ferromagnética (*FMR*) filmes finos de ferrite de zinco, crescidos sob condições controladas por deposição de laser pulsado, sob diferentes condições de crescimento. Existe um grande interesse em estudar filmes finos magnéticos de óxidos, para potencial uso em dispositivos de alta frequência, dispositivos de armazenamento de informação e diversos componentes.

A spintrônica assenta no spin do elétron, em vez da carga, como no caso da eletrônica. Propriedades promissoras, resultantes da interação do spin de um transportador de carga com um campo magnético, originam interesse na investigação de novos materiais.

Tem aumentado a procura de materiais que possuam certas propriedades magnéticas e elétricas, com a finalidade de integração destes na spintrônica. ¹

Na eletrônica, ao se introduzirem cada vez mais transístores num processador de um dispositivo, surgirão problemas, tais como aumento de perdas de energia por unidade de área.

Existe a possibilidade de desenvolver transístores baseados na natureza quântica dos eletrões. Em vez de utilizarem corrente (caso da eletrônica), tais transístores utilizariam o momento angular intrínseco do elétron, o spin, para representar os bits.

O spin é uma propriedade física puramente quântica, ou seja, não há nenhum análogo clássico que possa descrever o spin. As duas orientações do spin descrevem os estados do elétron, spin-up e spin-down. Então as duas orientações do spin podem ser equiparadas aos dígitos 0 e 1, logo pode-se pensar em gerar dispositivos menores, com menor consumo de energia e com melhor performance do que os atuais. ^{2,3}

O desenvolvimento de materiais que possuam requisitos, tais como propriedades de um material ferromagnético e de um semicondutor, é até hoje objeto de estudo, além disto, o ferromagnetismo nestes materiais deve permanecer a temperaturas ambientes e para $T > 300$ K.

Pode-se dizer que a procura de materiais, neste caso ferrites, que apresentem baixas perdas de micro-ondas para aplicações em dispositivos de altas frequências continua a ser enorme, e mais, tem aumentado o interesse em tentar entender as perdas de micro-ondas nestes materiais. Medidas de RFM (ressonância ferromagnética), *FMR* (do inglês), incluindo a anisotropia dos espectros, sua dependência com a temperatura, bem como a largura de linha, têm provado serem um método fundamental para compreender as perdas das ferrites.

A eliminação das imperfeições e de impurezas no crescimento destes materiais recorrendo a avançadas técnicas de crescimento e à otimização dos processos de crescimento tem sido a chave para alcançar materiais com apenas perdas intrínsecas. ⁴

Materiais com alta anisotropia têm aplicação como ímãs permanentes, quanto a materiais com média anisotropia têm utilidade para meios de armazenamento de informação, gravação magnética. Acredita-se que as propriedades magnéticas da ferrite de zinco surjam devido à formação de domínios superparamagnéticos, coexistência de ferrimagnetismo e antiferromagnetismo à temperatura ambiente, e estados de spin-glass. ⁵

A estrutura da dissertação assenta numa revisão ao trabalho já efetuado na área, estado da arte, dá-se ênfase também à teoria necessária para descrever as técnicas usadas e os fenómenos encontrados. Quanto á componente experimental, é constituída por caracterização estrutural e magnética das amostras.

2 Estado da arte

Para compreender melhor as propriedades destes filmes, fez-se uma análise a vários artigos, os três mais relacionados com o tema desta tese são expostos a seguir. A diminuição das dimensões dos dispositivos eletrónicos, assim como o aumento da sua performance, e o anunciado fim da validade da lei de Moore, levaram a um aumento de interesse em pesquisar materiais tais como as amostras em estudo nesta dissertação. Nos últimos tempos têm sido feitos muitos estudos em materiais de oxido de zinco, uma vez que este material é um promissor semicondutor de banda larga com uma suposta temperatura de Curie acima da temperatura ambiente.

Têm também sido alvo de grande interesse filmes finos magnéticos de ferrite de zinco devido às suas diferentes propriedades magnéticas e eletrónicas quando comparados com um conjunto de amostras do mesmo tipo.

M. Sultan and R. Singh apresentaram medidas de *FMR* em função da orientação e da temperatura em filmes finos $ZnFe_2O_4$ nanocristalinos crescidos por pulverização catódica, em que estes apresentaram uma magnetização de saturação (M_s) de 230 emu/cm³. A largura de linha de ressonância ferromagnética *in-plane* (no plano, ou seja, para campos magnéticos paralelos ao plano da amostra) aumentava, e o campo de ressonância (H_r) diminuía com a diminuição da temperatura.⁴

O recozimento dos filmes em ar a 500°C durante 3 horas fez diminuir a largura de linha confirmando a desordem como fonte do alargamento da linha de *FMR*.

M. Sultan and R. Singh obtiveram uma magnetização $4\pi M_{eff} = 4\pi M - 2K_n/M$ de 1725 G, em que a componente K_n representa uma possível contribuição para que a magnetização seja perpendicular ao plano do filme. Obtiveram também um fator giromagnético $\gamma_{eff} = 2\pi f/H_{res}$ de 3.08 GHz/kOe. O campo de anisotropia uniaxial por estes autores encontrado foi de 1164 Oe e foi atribuído à orientação preferencial dos grãos, $4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - K_u$.⁴

M. Sultan and R. Singh usaram a técnica de *FMR* para caracterizar as propriedades magnéticas dos filmes, e chegaram à conclusão de que a largura de linha está relacionada de forma intrínseca e extrínseca com mecanismos tais como falta de homogeneidade estrutural.

As curvas de magnetização apresentadas por estes autores são típicas das orientações paralelas e perpendiculares do plano do filme com o campo. Existe uma grande dependência da magnetização de saturação (M_s) com a orientação entre o campo e o plano do filme. A magnetização satura para um campo de cerca de 2 kOe no caso de campos paralelos ao plano do filme, enquanto que para campos perpendiculares satura a cerca de 4 kOe.

O valor de M_s é de 230 e 200 emu/cc para geometrias no plano e fora do plano do filme, respetivamente. Da curva de histerese pode-se retirar o valor do campo coercivo (H_c) 50 de Oe. A curva M_s sobre H indica um comportamento de ordenamento ferromagnético dos filmes. As lacunas de oxigénio e a distribuição aleatória dos iões de Zn e Fe nos sítios tetraédricos e octaédricos da rede respetivamente, são as possíveis razões para a magnetização elevada nestes filmes.

A grande dependência angular revela a presença de uma anisotropia uniaxial no filme. O processo de crescimento dos filmes é afetado por tensões internas, alinhamento preferencial de grãos nanocritalinos ou devido a forças interatómicas. Isto induz uma anisotropia adicional à geométrica anisotropia de forma dos grãos.

M. Sultan and R. Singh avaliaram dois filmes, um com uma simples deposição e outro com uma deposição e mais 3 horas de recozimento a 500°C, e, analisando os resultados, este recozimento faz diminuir os valores de M_s e H_c , e isto pode ser explicado devido à redistribuição dos catiões entre os sítios A e B da estrutura de espinela, onde eles procuram a sua orientação preferencial, reduzindo assim a desordem no filme.

Este recozimento fez diminuir a largura de linha de *RFM* pico-a-pico e também provocou um deslocamento do campo de ressonância (*out-plane*) para campos mais elevados, em conformidade com a redução da magnetização. A causa pela diminuição da largura de linha foi atribuída a uma estrutura mais homogênea e a um maior ordenamento magnético.⁴

Na referência (6), A. Marcu investigou o efeito da variação da pressão do oxigénio e da temperatura do substrato nas propriedades de transporte em filmes finos de $ZnFe_2O_4$ depositados sob substratos de MgO (001) e / ou AlO_3 (001), usando a técnica de *PLD* num ambiente de oxigénio. Investigações anteriores com o mesmo intuito revelaram, que as propriedades de transporte elétrico eram influenciadas fortemente por desordens estruturais, por vezes, devidas a lacunas de oxigénio. Recentes possíveis aplicações em spintrónica tornaram ainda mais interessantes estas ferrites de zinco. As propriedades de transporte mostram-se muito sensíveis às lacunas de oxigénio.⁶

Por exemplo, neste artigo, de A. Marcu um filme depositado sob MgO (001) a 610°C a uma pressão parcial de oxigénio de 10^{-1} Pa, a temperatura de transição *spin glass*, T_g , encontrada foi 40 K, que é comparável com a das restantes amostras em estudo neste artigo. E a temperatura de Néel foi 10 K. Esta tendência também foi observada na literatura por Y. Yamamoto *et al.*. Por medidas de $M-H$ a 300K pode-se dizer que existe ferromagnetismo, mas este é fraco.^{7,8}

A. Marcu fez a avaliação da variação da resistividade dos filmes finos de *ZFO* com a alteração da pressão parcial do oxigénio em função da temperatura do substrato, a que foi feito o crescimento. As medidas da resistividade foram feitas a 300K, e observou-se, que à medida que a pressão do oxigénio e a temperatura do substrato aumentam, aumenta também a resistividade. A. Marcu fez a avaliação da magnetização de saturação a 1 Tesla, nas mesmas condições anteriores (variação da pressão parcial do oxigénio e da temperatura do substrato), o resultado foi o seguinte: a magnetização aumenta com a diminuição dos outros dois componentes, a pressão e a temperatura. Isto mostra que existe uma correlação entre a magnetização de saturação e a resistividade em termos da dependência da atmosfera envolvente (condições de crescimento).

A. Marcu realizou também uma avaliação em termos da resistividade ($\ln\rho$) em função da temperatura ($1/T$) para quatro filmes diferentes, cada qual com as suas condições de crescimento. Neste artigo todos os filmes mostraram ter um comportamento de isoladores ou semicondutores. Determinaram a energia de ativação pela seguinte fórmula $\rho(T) = \rho_0 \exp(\Delta E/k_B T)$, onde ρ_0 é um parâmetro do material, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e ΔE é a energia de ativação. ΔE decresce de 130 meV para 70 meV com a diminuição da temperatura do substrato (de 700 para 300°C) e da pressão do oxigénio (de 10^{-1} para 10^{-2} Pa). Outra observação a retirar das medidas de raios X é que a largura a meia altura do pico (222) aumenta com o decréscimo da temperatura do substrato, pode-se dizer que existe uma degradação da cristalinidade do filme. Com os resultados deste artigo pode-se dizer que o transporte elétrico em ZFO é influenciado por alterações estruturais e pelas lacunas de oxigénio.⁷

Y F Chen *et al.* (9) investigaram filmes de $ZnFe_2O_4$ semitransparentes, crescidos por deposição por laser pulsado em substratos de $MgAl_2O_4$, crescimento epitaxial, usando uma razão de zinco-ferro de cerca de 1:2. Os filmes apresentaram uma magnetização de saturação entre 0.2 T e 0.4 T para baixas temperaturas e apresentam uma temperatura de Curie cerca de 600 K. Medidas da resistividade mostraram claramente comportamentos de semicondutores com uma energia de ativação dependente da pressão parcial do oxigénio. Propriedades ferromagnéticas, semicondutoras e semitransparentes fazem destes filmes de $ZnFe_2O_4$ promissores candidatos a semicondutores magnéticos de alta temperatura de Curie. Para desenvolver com sucesso materiais para semicondutores magnéticos baseados em spin, os seguintes requerimentos têm que ser cumpridos:

A temperatura de Curie tem de ser acima da temperatura ambiente.

Os materiais têm de ser semicondutores.

Os filmes foram depositados por PLD sob substratos de $MgAl_2O_4$ (001), e a temperatura destes durante a deposição foi de 450°C (diferente do artigo de A. Marcu), e a pressão parcial do oxigénio foi variada de 3×10^{-6} mbar até 1×10^{-4} mbar. Depois da deposição as amostras foram arrefecidas até à temperatura ambiente em vácuo (cerca de 10^{-7} mbar).⁹

Y F Chen *et al.* encontraram a constante de rede de cerca de 0.8441 nm, quanto às propriedades magnéticas: os valores da magnetização são comparativamente mais altos do que os de semicondutores diluídos. Das curvas de histerese a 10 K pode-se dizer que, todas as amostras mostram claramente curvas com um campo coercivo dependente da pressão parcial durante a deposição, e as curvas indicam a presença de ferromagnetismo. Das curvas da magnetização em função da temperatura observam-se três coisas importantes: A temperatura de ordenamento magnético é maior que 350 K para todos os filmes. Abaixo dos 10 K existe uma clara subida da magnetização.⁹

Y F Chen *et al.* extrapolaram para altas temperaturas a temperatura de Curie de cerca de 600 K. Estes valores altos da temperatura de ordenamento indicam um alto potencial de aplicações destes materiais. Avaliaram também as propriedades de transporte. A resistividade em função das condições de crescimento: da temperatura e da pressão parcial do oxigénio, usando a mesma equação do artigo da referência (6) e determinaram a energia de ativação, esta teve valores entre 90 e 130 meV tal como no artigo de A. Marcu, assim como a energia de ativação e a resistividade diminuíam com a diminuição da pressão parcial do oxigénio. Isto indica que diferentes substratos e orientações não fazem grandes alterações nas propriedades eletrónicas

dos filmes. Estes filmes podem ter uma alta aplicabilidade como semicondutores magnéticos transparentes, desde que: A temperatura de Curie seja alta com valores cerca de 600K; a magnetização seja elevada á temperatura ambiente, a 0.1T e 0.2 T; Os filmes sejam semicondutores; Seja possível dopar estas ferrites com múltiplos elementos.⁹

M. Sultan and R. Singh realizaram também um estudo das propriedades óticas destes filmes de ferrite, e estes mostraram uma transparência de 85% acima dos 550 nm. Estimaram, a partir do coeficiente de absorção, os valores do gap direto e indireto de 2.5 e 1.9 eV, respectivamente.

3 Ferrites de zinco

As ferrites possuem quatro tipos de estruturas: espinela, granada, hexagonal e ortorrômbica. Materiais com estrutura de espinela são cúbicos e têm a forma AB_2O_4 , onde A representa catiões divalentes e B catiões trivalentes de ferro. Ferrites de espinela têm uma composição química $MeFe_2O_4$, são de grande interesse devido às suas propriedades magnéticas, óticas e eletrônicas. As propriedades magnéticas dependem também da natureza dos iões metálicos divalentes Me e do método de preparação.

A ferrite de zinco em estudo possui propriedades antiferromagnéticas abaixo da temperatura de Néel de cerca de 10 K, é um dos óxidos mais importantes, oferece uma excelente utilização em semicondutores, automação e tecnologia de rádio. $ZnFe_2O_4$, exibe uma estrutura de espinela normal com os iões de zinco nos sítios A tetraédricos e os iões de ferro nos sítios B octaédricos.

As propriedades magnéticas da ferrite de zinco são significativamente afetadas quando uma certa quantidade de iões de ferro são transferidos para os sítios tetraédricos A .^{11,12}

Na figura 1 está apresentada estrutura da ferrite de zinco em que os oxigénios constituem uma estrutura, com 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos, em que 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos são ocupados por catiões de ferro ou zinco. Na estrutura de espinela normal os catiões Zn^{2+} ocupam os sítios tetraédricos e os iões de ferro Fe^{3+} os sítios octaédricos. Enquanto na estrutura de espinela inversa os sítios tetraédricos são ocupados por iões de ferro, e os octaédricos por iões de zinco.¹¹ Da literatura o parâmetro de rede encontrado para a ferrite de zinco é 8.433 Å, e tem uma densidade de $5.4 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.¹³

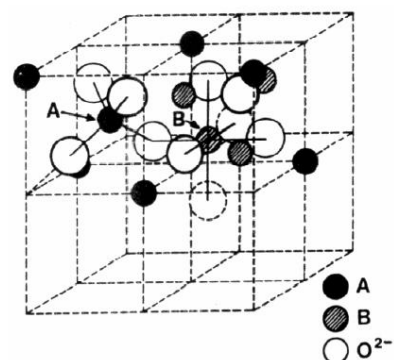


Figura 1. Célula primitiva da estrutura de espinela, cúbica simples, onde A é referente aos sítios tetraédricos e B é referente aos sítios octaédricos, figura adaptada de¹³

Em ferrites de espinelas normais a interação de troca é positiva devido ao facto de os iões de Zn^{2+} ocuparem os sítios tetraédricos, como é o caso na figura 1. A ocupação relativa dos sítios *A* ou *B* por parte dos iões depende da composição, condições de preparação, crescimento e tratamento térmico.^{12,13}

A $ZnFe_2O_4$ é antiferromagnetica abaixo da temperatura de Néel, que é de 10 K. Um exemplo de espinela invertida é $CoFe_2O_4$, onde metade dos iões de Fe^{3+} (um terço do total dos iões metálicos) ocupam todos os sítios *A*, e os outros iões Fe^{3+} (um terço do total dos iões metálicos) ocupam metade dos sítios *B* e todos os iões Co^{2+} ocupam a outra metade de sítios *B*. Os momentos magnéticos para iões magnéticos trivalentes, que ocupam os sítios *A* e *B* na estrutura de espinela inversa, cancelam-se totalmente uns aos outros, dado que o número de iões trivalentes nas duas sub-redes é o mesmo. Portanto, a magnetização resultante advém dos iões magnéticos divalentes que ocupam os sítios octaédricos *B*. A distribuição dos iões divalentes e trivalentes sobre os sítios *B* é aleatória, essa desordem tem um profundo efeito nas propriedades magnéticas, resistividade e principalmente em termos de perdas.¹¹

A alta condutividade resulta da passagem de um eletrão de um ião *Fe* divalente para um trivalente (ambos em sítios *B*), isto facilita o fluxo de eletrões, dando origem à alta condutividade. A energia necessária para que esta passagem aconteça é tão baixa que até mesmo à temperatura ambiente se dá termicamente a ativação deste processo.¹¹

Por exemplo, Fe_3O_4 tem uma resistividade muito menor do que muitas das outras ferrites, $10^{-4} \Omega \cdot cm$ à temperatura ambiente, isto deve-se à distribuição equivalente dos iões Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos.

Por exemplo, em ferrites de cobalto $CoFe_2O_4$, onde os iões divalentes do cobalto ocupam metade dos sítios *B*, a resistividade é da ordem de $10^4 \Omega \cdot cm$, porque os iões de Fe^{3+} e Co^{2+} não podem partilhar facilmente eletrões.

Existe um número de possíveis ferrites, porque existem muitas combinações de iões nos sítios *A* e *B*, fazendo uso de uma gama de iões metálicos, tais como Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} uma combinação de dois ou mais iões destes pode ser utilizada.¹¹

Em ferrites, que contenham fortes iões paramagneticos, tais como *Co*, *Mn*, *Ni* numa amostra, em que a sua fórmula química seja deste tipo $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, em que as percentagens de *Mn* e de *Zn* se complementam, assim pode-se aumentar a magnetização. Isto é devido à capacidade dos iões de Zn^{2+} relativamente pequenos deslocarem os iões de Fe^{3+} dos sítios tetraédricos.¹¹

Uma variedade de técnicas de crescimento de filmes finos tem sido usada para sintetizar ferrites de espinela: deposição por laser pulsado (*PLD* do Inglês), pulverização catódica, epitaxia por feixe molecular e sol-gel. Na escolha de substratos, fatores tais como: compatibilidade química e equivalências entre os coeficientes de expansão dos filmes e dos substratos devem ser levados em conta.¹¹

Na referência (14) a técnica de *PLD* foi a usada para crescer filmes finos de ferrites de $CoFe_2O_4$ e $(Mn,Zn) Fe_3O_4$ em substratos de $SrTiO_3$ (*STO*)(100), (110) $MgAl_2O_4$ (*MAO*). Foi reconhecida neste artigo a alta qualidade dos filmes de ferrite, que foram crescidos a 400°C e depois recozidos a 600°C e a 1000°C. Enquanto que, os filmes $(Mn, Zn) Fe_3O_4$ crescidos em substratos de *STO* e *MAO*, exibiram medíocres propriedades estruturais e magnéticas, filmes de ferrite crescidos em *STO* (100) e (110) e em *MAO* com uma camada de $CoCr_2O_4$ (*CCO*) entre o

substrato e o filme, exibiram excelentes propriedades cristalinas e valores de magnetização de saturação (300 emu/cm^3 á temperatura ambiente), indicando a importância da camada antes da camada de interesse (filme) e o substrato. Neste caso, o revestimento serviu para levar alguns dos íons de *Co*, *Mn*, *Fe*, que ocupavam os sítios tetraédricos (A) para os sítos tetraédricos (B).¹⁴

4 Conceitos teóricos

A FMR ressonância ferromagnética é uma ferramenta que assenta no estudo do movimento de precessão do momento magnético de materiais ferromagnéticos, quando estes estão expostos a um campo magnético externo. O campo magnético externo desloca o momento magnético da sua posição de equilíbrio, e desta forma leva-o à precessão. Precessão esta, com uma frequência que depende da intensidade do campo magnético externo e da orientação mútua do vetor do campo magnético e da amostra.

4.1 Magnetização espontânea

Uma carga em movimento, tem um momento magnético associado quando efetua um percurso fechado, ou seja, quando gira em torno de um eixo. Logo, nos átomos os eletrões efetuam circuitos fechados, consequentemente há um momento magnético resultante, isto é o conceito de magnetismo. Materiais ferromagnéticos apresentam um momento magnético espontâneo, nestes materiais observa-se na ausência de campo magnético externo uma magnetização chamada de espontânea, que com o aumento da energia térmica, esta magnetização vai diminuindo, a temperatura para a qual esta magnetização é zero é a temperatura de Curie.¹⁵

Esta magnetização é devida a interações entre os momentos magnéticos atômicos, que alinham alguns momentos magnéticos e cria-se assim um momento magnético total diferente de zero. Em materiais ferromagnéticos a dependência da magnetização com a temperatura, em condições particulares, dá origem a transições para diferentes ordens magnéticas. A temperatura de Curie, T_c , define a temperatura para o qual um material transita de um estado em que apresenta magnetização espontânea de tipo ferromagnética ($T < T_c$) para um estado paramagnético em que não há magnetização espontânea ($T > T_c$). A estrutura de paredes, anisotropia magnética e magnetostrição influenciam a magnetização espontânea. As interações relevantes para descrever este fenómeno são:

4.1.1 Interação dipólo-dipólo

A interação entre dipólos magnéticos consiste na energia que dois dipólos magnéticos têm, μ_1 e μ_2 , separados por uma distância r .

A interação dipólo-dipólo é de longo alcance, e conjuntamente com interação de troca, são as interações responsáveis pela formação de domínios magnéticos.^{15,16}

$$E = \frac{-\mu_0}{4\pi r^3} \left[\mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{r^3} (\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r) \right] \quad (1)$$

4.1.2 Interação de troca

A interação de troca é uma interação eletrostática que se estabelece entre partículas com a mesma carga, cujo o formalismo matemático surge do estudo da diferença de energia entre estados ligantes e antiligantes de dois elétrons, posteriormente adaptado a um sistema de muitas cargas.

A energia de interação de dois átomos i e j contendo elétrons com spin S_i e S_j é dada pelo Hamiltoneano de Heisenberg que descreve a energia resultante da interação de troca entre dois átomos da mesma sub rede ou entre sub redes:

$$H = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j \quad (2)$$

O fenómeno de formação de domínios é originado por interações de troca entre momentos de cargas próximas e de sinais idênticos, ou seja é uma interação que se estabelece entre partículas com a mesma carga.¹⁷

4.1.3 Interação de supertroca

Neste caso as orbitais dos átomos i e j são muito locais, assim a interação de supertroca ou de troca indireta, ocorre quando existe um átomo não magnético (tipo oxigénio) interposto em átomos magnéticos, o átomo não magnético tem as funções de onda com spins opostos polarizadas pelas funções de onda dos átomos magnéticos, isto implica que os átomos magnéticos interajam entre si, tem-se assim a interação de super troca que depende das orientações entre os átomos magnéticos e o átomo não magnético, muito importante no caso das ferrites.¹⁷

4.2 Energia livre

A isotropia, reflete o que o ocorre de igual forma em qualquer direção espacial, anisotropia depende da direção em causa. A anisotropia magnética advém da interação spin-órbita entre os spins dos elétrons e os momentos orbitais. Para o estudo de filmes finos por FMR, é necessária uma expressão da densidade da energia livre do sistema, que descreva o comportamento anisotrópico da magnetização sobre as diferentes orientações espaciais. Para avaliar a magnetização efetiva e os parâmetro de anisotropia, ajustou-se os dados obtidos experimentalmente das dependências do campo ressonante, pelo formalismo de Smith-Beljers. Para um filme crescido sob (100) a densidade de energia livre escrita em coordenadas esféricas com as coordenadas do vetor de magnetização θ_m (ângulo polar lido a partir da direção [001]) e Φ_m (ângulo azimutal lido a partir da direção [100]). Os termos que contribuem para a energia livre total, são: energia de Zeeman, E_z ; energia da anisotropia magnetocristalina, E_c ; energia de forma, E_d e a energia de anisotropia uniaxial E_u ^{16,18,19,20}

$$E_{tot} = E_u + E_d + E_c + E_z \quad (3)$$

4.2.1 Energia de Zeeman

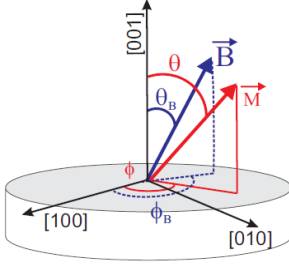


Figura 2 Esquema do sistema de coordenadas usadas para análise da FMR.¹⁸

Uma vez que as medidas experimentais foram realizadas tendo como referencia a normal ao plano do filme, e dado que a energia de Zeeman depende apenas do ângulo entre M e H . Então, sendo o campo magnético externo, H , e a magnetização, M , a energia de Zeeman, $E_{zee} = -M \cdot H$, em coordenadas esféricas expressa-se como está apresentado a seguir, onde E_z é o termo da energia de Zeeman que expressa a interação do momento magnético com o campo externo. A direção do campo externo é determinada por θ_B (ângulo polar lido a partir da direção [001]) e Φ_B (é o ângulo azimutal lido a partir da direção [100])¹⁸

$$E_z = -M_s B \cdot \cos \theta_m \cos \theta_h + \cos(\varphi_m - \varphi_h) \sin \theta_m \sin \theta_h \quad (4)$$

4.2.2 Energia de anisotropia magnetocristalina

Esta energia advém do facto das propriedades magnéticas dependerem das direções cristalográficas. A energia de anisotropia magnetocristalina tem origem na interação spin-órbita dos eletrões com átomos vizinhos, assim os eletrões têm orbitais preferenciais, logo têm também os seus momentos magnéticos na direção preferencial, ou seja, tem-se também direções cristalográficas preferenciais para a magnetização. Considerando um cristal com simetria cúbica, a anisotropia magnetocristalina pode ser escrita como expresso na equação 5, onde E_c é a densidade de energia de anisotropia cúbica escrita usando apenas a primeira constante cúbica k_{1c} :

$$E_c = \frac{1}{16} K_{1c} \sin^2 \theta_m (9 + 7 \cos(2\theta_m) - 2 \cos(4\varphi_m) \sin^2 \theta_m) \quad (5)$$

E_u representa o stress induzido pela anisotropia uniaxial, com eixo de simetria ao longo da normal do filme. Uma grande dependência angular revela a presença de uma anisotropia uniaxial no filme. O processo de crescimento dos filmes é afetado por tensões internas, alinhamento preferencial de grãos nanocristalinos ou devido a forças interatômicas. Isto induz uma anisotropia adicional.¹⁸

$$E_u = K_u \sin^2 \theta_m \quad (6)$$

4.2.3 Energia de anisotropia de forma

O campo desmagnetizante é o campo que se opõe á magnetização quando se aplica um campo magnético num material com forma geométrica não esférica. Este campo é devido à

presença de dipólos magnéticos (que interagem via interação dipolar) na superfície do material quando este está sub a presença de um campo magnético externo. Num filme fino, a anisotropia de forma é dada pela seguinte expressão de energia livre.

$$E_d = 2\pi(M_s \cos\theta_m)^2 \quad (7)$$

Para calcular o campo de ressonância de uma linha *FMR* temos que aplicar o formalismo de Smith-Beljers:¹⁸

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \theta_m} &= 0, & \frac{\partial E_{tot}}{\partial \varphi_m} &= 0; \\ \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= \frac{1}{M_s \sin^2 \theta_m} \left(\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \theta_m^2} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \varphi_m^2} - \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \theta_m \partial \varphi_m} \right); \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Como se pode ver, é impossível determinar independentemente as contribuições de E_d e E_u . Consequentemente $M_{eff} = (4\pi M_s - 2K_u/M_s)/4\pi$.

4.3 Ressonância Ferromagnética

A ressonância ferromagnética (*RFM*) ocorre devido à absorção da radiação eletromagnética por um material ferromagnético, e quando este está num campo magnético, em torno do qual o momento magnético total do material precessa. Quando a frequência desta precessão é igual à frequência do campo de radiação eletromagnética (micro-ondas), dá-se a absorção ressonante.

O fenómeno descrito atrás é detetado em materiais em que os átomos possuem tanto momento magnético quanto momento angular. Na ausência de um campo externo, os momentos magnéticos estão orientados ao acaso, ao se aplicar um campo estático H_0 , momento magnético total do material passa a precessionar ao redor do campo estático com a frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$, onde $\gamma = g\mu_B/\hbar$ ou $\gamma = g/\beta$ é a razão giromagnética, em que g é o fator de desdobramento espectroscópico análogo ao fator de Landé, e especifica a razão entre o momento de dipólo magnético total e o momento angular total, $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ é o magnetão de Bohr e $\hbar = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ é a constante de Planck.

Ou seja, ao se incidir radiação eletromagnética no material, em que o campo magnético oscilante $h(t)$ da radiação eletromagnética é perpendicular ao campo estático H_0 , os momentos magnéticos do material vão absorver energia do campo oscilante, e quando a frequência de precessão dos momentos ω_0 for igual à do campo oscilante, tem-se a ressonância. Em torno de H_0 precessiona a magnetização M com uma frequência ω .^{17, 18}

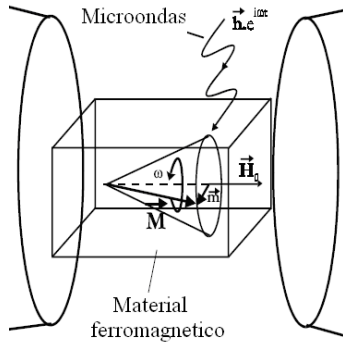


Figura 3 Um campo externo H_0 e um campo oscilante $h(t)$ em material ferromagnético.¹⁷

Experimentalmente, para se determinar o fator g do sistema atômico, define-se uma frequência ω_0 para o campo oscilante e encontra-se o campo magnético de ressonância (definido como sendo no ponto máximo de absorção) para a frequência dada: $H_{res} = \omega_0 / \gamma$.

A absorção da radiação pela amostra não se dá apenas num determinado campo magnético. A linha de absorção observada experimentalmente é avaliada pelo campo de ressonância e também pela largura de linha ΔH .

Os momentos magnéticos μ sofrem um torque devido à presença do campo e passam a precessionar em torno de H_0 de acordo com a equação 9.^{17, 18}

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\gamma [\vec{\mu} \times H_0] \quad (9)$$

A frequência angular de precessão do spin em órbita, definida pela frequência de Larmor, do ponto de vista quântico pode ser dada por, $\omega_0 = \gamma H_0$. Pode-se então analisar as diferentes interações no material ferromagnético desde que os spins responsáveis pelo ferromagnetismo precessem com frequência ω_0 não em torno do campo externo H_0 mas sim em torno de um campo efetivo H_{eff} , a diferença existente entre o campo magnético efetivo e externo faz com que a frequência de ressonância varie relativamente à frequência de precessão de Larmor. Se o campo efetivo não fosse considerado, seriam, por exemplo encontrados valores muito diferentes de dois para o fator g .

Experimentalmente a grandeza física observada na ressonância magnética é a magnetização total do material que é a quantidade de momento de dipólo magnético por unidade de volume.

$$\vec{M} = \sum_{1cm^3} \vec{\mu}_i \quad (10)$$

A equação do movimento do vetor da magnetização M em torno do campo efetivo é:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma [M \times H_{ef}] \quad (11)$$

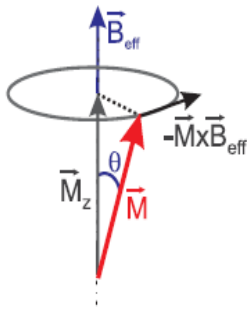


Figura 4 Movimento de precessão da magnetização em torno do campo efetivo.

Esta equação 11 sem o termo R não leva em conta as interações dentro do próprio sistema de spins (interação de dipolo magnético e outras dos spins com a vizinhança).^{16, 17,18}

A solução da equação anterior sem o termo R dizia que a absorção ressonante ocorreria apenas para um único valor de H , o que não acontece na prática, existe sim uma largura de linha de absorção que aparece devido a interações presentes no material.

Para descrever isto, adiciona-se o termo R de relaxação que está presente na equação 11.

$$\frac{dM}{dt} = -\gamma [M \times H_{ef}] + \alpha \frac{\gamma}{M} [M \times (M \times H_{ef})] \quad (12)$$

Aqui α é o parâmetro de amortecimento adimensional $\alpha = \lambda / \gamma M$, este termo adicional descreve um ajuste que tende a levar a magnetização M à posição de equilíbrio, paralela ao H_{ef} . O λ é um termo de relaxação caracterizado pela interação dipolar entre os momentos magnéticos no material que descreve o binário (torque) que atua na magnetização a forçar o seu retorno à posição de equilíbrio. A equação 12 descreve a evolução temporal da magnetização do meio magnético.

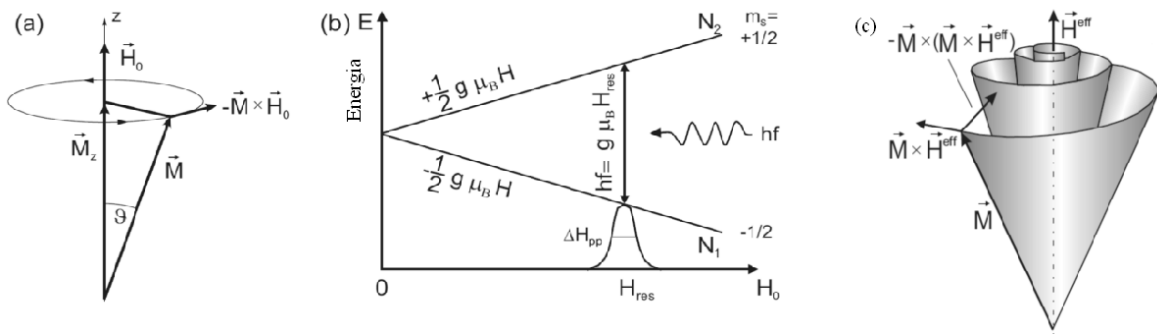


Figura 5 a) Ilustração do movimento de precessão da magnetização em torno do campo externo.

b) Esquema a ilustrar as transições de níveis em um sistema de spin $\frac{1}{2}$. O fóton de energia necessário deve corresponder a $g \mu_B H_{ef}$.

c) Esquema da precessão amortecida do vetor de magnetização em torno da direção do campo efetivo, na ausência do campo oscilante¹⁸.

Designa-se $(\alpha\omega)^{-1}$ como o tempo de relaxação, em que ω é a frequência do campo oscilante. Escrevendo o vetor M em coordenadas esféricas:

$$\dot{\theta} = \gamma \left(H_{\phi} + \alpha H_{\theta} \right) \quad \dot{\phi} = - \left(\frac{\gamma}{\sin \theta} \right) \left(H_{\theta} + \alpha H_{\phi} \right) \quad (13)$$

Em que θ e ϕ representam os ângulos polar e azimutal do vetor M em que H_{θ} e H_{ϕ} são as componentes do campo efetivo nas direções θ e ϕ respectivamente.

As componentes do campo efetivo em função de F são:

$$H_i = - \frac{\partial F}{\partial M_i} \quad , \quad i = \theta, \phi \quad (14)$$

A posição de equilíbrio do vetor M é definida pela condição seguinte:

$$\begin{aligned} F_{\theta} &\equiv \frac{\partial F}{\partial \theta} = 0 \\ F_{\phi} &\equiv \frac{\partial F}{\partial \phi} = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

Ao se fazer a análise da energia livre para pequenas oscilações $\delta\theta$ e $\delta\phi$ em redor da posição de equilíbrio (θ_0, ϕ_0) , chega-se a:¹⁸

$$F_{\theta} = F_{\theta\theta} \delta\theta + F_{\theta\phi} \delta\phi \quad ; \quad F_{\phi} = F_{\phi\theta} \delta\theta + F_{\phi\phi} \delta\phi \quad (16)$$

Em que $F_{\theta\theta}$, $F_{\theta\phi}$ e $F_{\phi\phi}$ são as segundas derivadas da energia livre e são calculadas na posição de equilíbrio.

Com as equações 13, 14, e 16 chega-se a um sistema de equações lineares, em que o determinante dá a frequência de ressonância ω_{res} :

$$\omega_{res} = \frac{\gamma \left(1 + \alpha^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{M \sin \theta_0} \left[F_{\theta\theta} F_{\phi\phi} - F_{\theta\phi}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Por esta equação pode-se ver que é necessário saber a energia livre do sistema que é a soma da energia de interação com o campo externo ($F_0 = -M.H$), mais a energia livre das outras interações.^{16,18,20}

Pode-se determinar também a largura de absorção:

$$\Delta\omega = \frac{\gamma \alpha}{M} \left[F_{\theta\theta} + F_{\phi\phi} \sin^2 \theta_0 \right] \quad (18)$$

São equações que dependem da energia livre do sistema, F , para se calcular a frequência de ressonância devem-se conhecer as componentes da energia livre, e também as dependências de F com a magnetização (anisotropias magnéticas).

As derivadas parciais são avaliadas no tempo para ângulos θ e Φ que minimizem F . De notar que a frequência de ressonância é dada pela segunda derivada de F , ou seja, é uma medida da curvatura de F , da rigidez da magnetização.

Numa experiência normal de *FMR*, F é perturbada pela variação do campo magnético externo a uma frequência de micro-ondas constante ω_m

O campo necessário para alterar F tal que $\omega = \omega_m$ é referido como campo ressonante, B_{res} .

Se a magnetização está orientada ao longo do eixo fácil (energia mínima), a curvatura de F é grande relativamente ao caso do eixo difícil, e o campo necessário para igualar a frequência de ressonância à frequência das micro-ondas, B_{res} , é menor relativamente ao caso para eixo difícil. Analogamente, se a magnetização está orientada ao longo do eixo difícil, B_{res} é maior.

4.4 Ressonância ferromagnética em filmes finos

A *FMR* é uma das técnicas mais usuais para interpretar as propriedades e anisotropias de filmes finos magnéticos. Da teoria de *FMR* chega-se à conclusão de que é necessário saber a densidade de energia livre do filme. Energia de Zeeman proveniente da interação entre os spins e o campo magnético, expressa por:

$$E_z = -\vec{M} \cdot \vec{H} \quad (19)$$

Filmes finos, são amostras não esféricas, ao se aplicarem campos magnéticos em diferentes direções também vão-se obter intensidades de magnetizações diferentes consoante a orientação do campo relativamente à amostra. Esta característica é definida por campo desmagnetizante H_d que ocorre devido aos campos gerados pelos dipólos magnéticos. A densidade de energia de anisotropia de forma pode ser dada por:

$$E = -\frac{1}{2} \vec{M} \cdot \vec{H}_d \quad (20)$$

A equação (20) descreve o resultado da interação entre os dipolos magnéticos. Podem-se representar os três eixos coordenados de uma amostra por α , onde $\alpha = x, y$ ou z . Assim sendo o campo de desmagnetização, energia de anisotropia de forma, fica:

$$\vec{H}_d = -N_\alpha \vec{M}_\alpha \quad (21)$$

Os N_α são elementos da matriz do tensor de desmagnetização. Por estas duas equações acima (anteriores) obtém-se a densidade de energia de forma^{17,21,23}

$$E_d = \frac{1}{2} (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \quad (22)$$

A densidade de energia relativa à superfície dos filmes, pode ser expressa por

$$E_n = -K_n \left(\frac{\hat{n} \cdot \vec{M}}{M} \right)^2 \quad (23)$$

Enquanto que a anisotropia de forma facilitava a magnetização no plano do filme, esta anisotropia relativa à superfície da amostra, filme, facilita a magnetização no plano perpendicular ao plano de filme.^{21,22}

Conforme a figura 2 os vetores M e B podem ser apresentados em coordenadas polares da seguinte forma:

$$\vec{M} = \hat{i} M \sin \theta \cos \phi + \hat{j} M \sin \theta \sin \phi + \hat{k} M \cos \theta \quad (24)$$

$$\vec{B} = \hat{i} B \cos \phi_B + \hat{j} B \sin \phi_B \quad (25)$$

Fazendo uso destas cinco últimas equações pode-se formular uma expressão para a densidade de energia livre.

$$\begin{aligned} F(\theta, \phi) = & -MB \sin \theta \cos(\phi - \phi_B) + \\ & \frac{1}{2} M^2 (N_x \sin^2 \theta \cos^2 \phi + N_y \sin^2 \theta \sin^2 \phi + N_z \cos^2 \theta) - \\ & K_n \sin^2 \theta \sin^2 \phi \end{aligned} \quad (26)$$

Para este sistema de eixos o campo de desmagnetização terá maior impacto na direção y , com isto $N_y = 4\pi$ e $N_x = N_z = 0$.^{21,22}

Assim sendo a energia livre simplifica e fica:

$$F(\theta, \phi) = -MB \sin \theta \cos(\phi - \phi_B) + (2\pi M^2 - K_n) \sin^2 \theta \sin^2 \phi \quad (27)$$

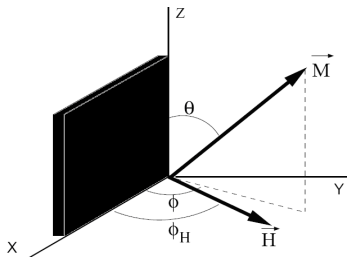


Figura 6. Esquema da orientação do campo externo e da magnetização.²¹

Na equação 27 a componente K_n representa uma possível contribuição para que a magnetização seja perpendicular ao plano do filme. Ainda se pode definir a constante de anisotropia efetiva: $K_{eff} = 2\pi M^2 - K_n$

A outra componente $2\pi M^2$ representa uma possível contribuição para que a magnetização seja paralela ao plano do filme. Ainda pode-se definir o campo de anisotropia efetiva:

$$B_{Keff} = \frac{2K}{M_s} - 4\pi M_s \quad (28)$$

Este campo de anisotropia efetiva engloba as anisotropias de superfície, magnetoelástica, magnetocristalina, de forma assim como a magnetização de saturação. Em K_u estão englobadas as constantes relativas às anisotropias magnétocristalina de primeira ordem e magnétoelática. Na posição de equilíbrio de M para uma dada direção do campo H tem-se: $F_\theta=0$ e $F_\phi=0$.

Condições de estabilidade:

$$F_{\theta\theta} > 0, \quad F_{\phi\phi} > 0, \quad e \quad F_{\theta\theta}F_{\phi\phi} > F_{\theta\phi}^2 \quad (29)$$

Derivando a equação 27 em ordem a θ e Φ primeira e segunda vez, fica-se com:

$$F_\theta = -MB \cos \theta \cos(\phi - \phi_B) + (2\pi M^2 - K_n) \sin 2\theta \sin^2 \phi \quad (30)$$

$$F_\phi = MB \sin \theta \sin(\phi - \phi_B) + (2\pi M^2 - K_n) \sin^2 \theta \sin 2\phi \quad (31)$$

$$F_{\theta\theta} = MB \sin \theta \cos(\phi - \phi_B) + (4\pi M^2 - 2K_n) \cos 2\theta \sin^2 \phi \quad (32)$$

$$F_{\phi\phi} = MB \sin \theta \sin(\phi - \phi_B) + (4\pi M^2 - 2K_n) \sin^2 \theta \cos^2 \phi \quad (33)$$

$$F_{\theta\phi} = MB \cos \theta \sin(\phi - \phi_B) + (4\pi M^2 - 2K_n) \sin 2\theta \sin 2\phi \quad (34)$$

A posição de equilíbrio de M para uma dada direção do campo B , ($\theta = \theta_0$ e $\Phi = \Phi_0$) e pela equação 17, obtém-se:

$$M \cos \theta_0 \left[-B \cos(\Phi_0 - \phi_B) + \left(4\pi M^2 - \frac{2K_n}{M} \right) \sin \theta_0 \sin^2 \phi_0 \right] = 0 \quad (35)$$

$$M \sin \theta_0 \left[B \sin(\Phi_0 - \phi_B) + \left(2\pi M^2 - \frac{K_n}{M} \right) \sin \theta_0 \sin 2\phi_0 \right] = 0 \quad (36)$$

Uma solução é $\theta_0 = \pi/2$ pode-se definir um termo chamado de magnetização efetiva.²¹

$$4\pi M_{ef} = 4\pi M - \frac{2K_n}{M} \quad (37)$$

Pode-se definir o campo de anisotropia uniaxial $4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - H_u$ por exemplo o processo de crescimento dos filmes é afetado por, tensões internas, também pelo alinhamento preferencial

dos grãos nanocristalitos, ou por forças interatômicas, isto induz uma anisotropia adicional à anisotropia de forma.^{22,23}

A solução encontrada é

$$2B \sin(\Phi_B - \phi_0) = 4\pi M_{ef} \sin 2\phi_0 \quad (38)$$

Nesta última equação Φ_0 a direção da magnetização depende de Φ_B orientação do campo magnético externo. Das segundas derivadas nas posições de equilíbrio e refazendo a equação 17 chega-se a.²¹

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[B \cos(\Phi_0 - \phi_B) - 4\pi M_{ef} \sin^2 \phi_0 \right] \left[B \cos(\Phi_0 - \phi_B) + 4\pi M_{ef} \cos 2\phi_0 \right] \quad (39)$$

Para a orientação paralela entre o campo magnético e o filme, tem-se que $\Phi_B=0$ e $B=B_{//}$, assim sendo a equação 38, toma a seguinte forma:

$$-B_{//} \sin \phi_0 = 4\pi M_{ef} \sin \phi_0 \cos \phi_0 \quad (40)$$

Esta igualdade tem solução quando: (1) $\Phi_0=0$ e (2) $\cos \Phi_0 = -B_{//}/4\pi M_{eff}$. Mas a solução simples é: $\theta_0=0$. Então, para esta a orientação paralela do campo magnético em relação ao plano do filme, a condição de ressonância expressa-se por:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = B_{//} \left[B_{//} + 4\pi M_{ef} \right] \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = B_{//} \left[B_{//} - B_{kef} \right] \quad (41)$$

Mas agora para orientação perpendicular relativa entre o campo magnético e o plano do filme, tem-se que $\Phi_B=\pi/2$ e ao se fazer o mesmo processo anterior determina-se a condição de ressonância para esta configuração²³

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[B_{\perp} - 4\pi M_{ef} \right] \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[B_{\perp} + B_{kef} \right] \quad (42)$$

Levando em conta só a anisotropia de forma, ignorando as outras contribuições, o campo de anisotropia efetiva fica somente $H_{keff} = -4\pi M_s$. Assim de forma análoga á anterior obtêm-se as chamadas relações de kittel para as duas orientações.²³

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = B_{//} \left[B_{//} + 4\pi M_s \right] \quad (43)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[B_{\perp} - 4\pi M_s \right] \quad (44)$$

Igualando estas duas condições de ressonância descritas pelas equações 41 e 42 chega-se á definição da magnetização efetiva.

$$4\pi M_{ef} = B_{\perp} + \frac{1}{2} B_{\parallel} - \left[B_{\parallel} \left(B_{\perp} + \frac{5}{4} B_{\parallel} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (45)$$

4.5 Ondas de spin

Em FMR o campo magnético do campo de micro-ondas tem por objetivo excitar os spins e desloca-los da sua posição de equilíbrio, ou seja quando a frequência do modo uniforme for a mesma que a do campo de micro-ondas este gera um movimento de precessão dos spins. Em materiais ferromagneticos, os spins estão dependentes dos spins à sua volta, existe um acoplamento de troca entre os spins. Logo quando se excita um sistema de spins deste tipo, dá-se origem a uma precessão da totalidade dos spins em torno da posição de equilíbrio.¹⁷

Quando os spins precessam paralelos uns aos outros (em fase), em torno do campo magnético, tem-se um modo uniforme, como mostra a figura seguinte 7 a).



Figura 7. Em a) está apresentado um esquema de um modo uniforme, e em b) Esquema de uma onda de spin num sistema ferromagnético, adaptados de Kittel.¹⁵

Mas, quando a interação entre spins contribui para a frequência de precessão, o sistema tem mais modos com fases de precessão que variam no espaço, designados de ondas de spin como apresentado na figura 7 b). Ou seja, num material ferromagnético, além da precessão uniforme, onde, todos os spins estão paralelamente orientados e desenvolvendo uma precessão em fase (figura 7 a)) é possível também, em determinadas condições, excitações do sistema de spins de forma que o movimento de precessão de spins vizinhos sejam descritos por uma diferença de fase constante (figura 7b)). Estas excitações são chamadas de ondas de spin, e em filmes finos ferromagnéticos podem se propagar na forma de ondas estacionárias perpendiculares ao plano do filme. Os momentos dos spins vizinhos oscilam com diferentes inclinações transversais, de modo que os spins não estão orientados paralelamente. Spin-wave resonance (SWR), ondas de spin, causada por um campo de micro-ondas uniforme, apresenta-se como o melhor método para determinar a constante de interação A em filmes finos, como exemplificado e determinado por M. Lubecka (24) A ocorrência de SWR é devida ao facto de alguns spins estarem “ fixos “ à superfície do filme, ou devida à presença de defeitos (não homogeneidades) no filme. A condição de ressonância para SWR toma a seguinte forma²⁴

$$\omega_r = -\gamma \left[B_{\perp} - 4\pi M_s + \frac{2A}{M_s} k^2 \right] \quad (46)$$

Onde $K=n\pi/L$, é o número de onda, e $n=1, 3, 5, \dots$, é número do modo de spin wave, B_{\perp} é o campo magnético perpendicular á superfície do filme, ω_r é a frequência do campo de micro-ondas, γ é fator giromagnético, M_s é a magnetização de saturação e L é a espessura do filme.²⁵

5 Técnicas experimentais

5.1 PLD (Deposição por laser pulsado)

Nesta dissertação foi feito um estudo detalhado de uma série de filmes finos usando a *FMR*. Os filmes foram crescidos usando diferentes parâmetros na deposição destes pelo método *PLD*, tais como potência de aquecimento da câmara, substratos e pressão do oxigénio na câmara. O processo de crescimento é afetado por stress interno, alinhamento preferencial dos grãos ou iões devido a forças interiónicas. Isto induz anisotropia adicional à geométrica, anisotropia de forma dos grãos. A grande anisotropia em algumas das séries de espectros de algumas das amostras revela a presença de uma anisotropia uniaxial.²⁶

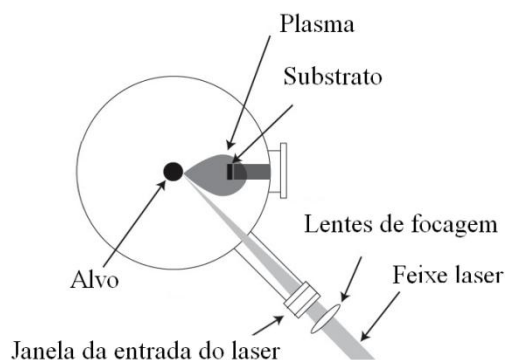


Figura 8. Esquema de funcionamento do método de deposição *PLD*.²⁹

A técnica de deposição por laser pulsado é especialmente adequada para o crescimento de filmes finos de elevada qualidade e para a produção de partículas de tamanho nanométrico.²⁷

Esta técnica assenta essencialmente em um feixe laser pulsado que incide sobre o material a depositar no substrato, em que este material está exposto paralelamente e frontalmente ao substrato, isto dentro de uma câmara isolada, onde se pode obter as várias temperaturas e pressões, tais como as descritas na tabela 1.

Estas amostras foram crescidas sob várias condições de pressão, potência (calor) e sobre diferentes substratos.

5.2 Difração de raios-X (DR-X)

Na ilustração seguinte está apresentado o processo de difração, o feixe de raios x incidente na amostra e é posteriormente difratado num ângulo igual ao de incidência.

Pode-se ter interferência destrutiva ou construtiva das ondas emergentes dos planos atômicos.

Quando a interferência é construtiva obtém-se um “pico”, sinal (máximo de difração) de elevada amplitude comparativamente ao caso de interferência destrutiva.

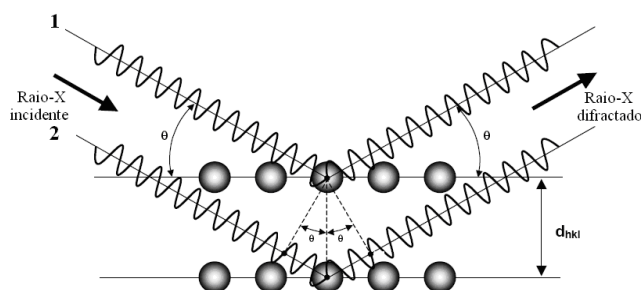


Figura 9. Esquema do processo de difração de raios X²⁸

A lei de Bragg descreve a condição de interferência construtiva que representa a diferença de caminho.^{23,28}

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (47)$$

Onde d é a distância entre planos atômicos (distância interplanar), d_{hkl} , n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de incidência e $n\lambda$ o múltiplo do comprimento de onda. Neste estudo foi usada a geometria convencional de reflexão (θ - 2θ)

5.3 SQUID (Dispositivo superconductor de interferência quântica)

A magnetização das amostras G2678, G2679, G2680 e G2681, foi medida num magnetômetro de *SQUID* do inglês (Superconducting Quantum Interference Device) da universidade de Leipzig da Alemanha. Estas medidas da magnetização versus temperatura foram feitas de duas maneiras: (*ZFC*) zero field cooling e (*FC*) field cooling. Também foram realizadas medidas da magnetização versus campo aplicado. Os métodos para fazer estas medidas da magnetização ou do momento magnético da amostra (*ZFC*) e (*FC*) são os seguintes: arrefece-se a amostra na ausência de campo externo até à temperatura de 5K de seguida com um campo magnético constante que pode ser de 20mT faz-se subir a temperatura até ao pretendido, mede-se assim a curva *ZFC*, depois ao arrefecer a amostra de novo até aos 5K e com o mesmo campo magnético aplicado mede-se a curva *FC*. Um *SQUID* consiste em um anel superconductor interrompido por uma ou duas junções de Josephson. Na magnetometria *SQUID*, faz-se passar a amostra magnética através de um anel superconductor na presença de um campo magnético. O campo magnético variável na amostra induz uma corrente no anel superconductor. Esta corrente pode ser analisada e convertida num sinal proporcional à magnetização da amostra.

Considere-se o magnetismo presente numa única partícula numa matriz sólida. Se essa partícula for suficientemente pequena, para uma dada temperatura (temperatura de bloqueio, T_B) as flutuações térmicas começam a dominar, e a partícula pode espontaneamente alterar a sua magnetização de um eixo fácil para outro. Abaixo da T_B , o momento magnético da partícula é bloqueado, e a magnetização depende do historial magnético desta. Ao se aumentar a temperatura, a energia térmica altera o sistema, devido a isto, os momentos orientam-se ao longo da direção do campo externo de forma a ter-se a configuração de menor energia de Zeeman. Para uma dada temperatura atinge-se o máximo de momentos orientados com o campo externo. Esta temperatura designa-se por temperatura de bloqueio, T_B .¹⁷

5.3 FMR (Ressonância ferromagnética)

Uma das bases deste trabalho é, compreender os mecanismos que causam o aumento ou diminuição da anisotropia magnética. Todas as amostras estudadas neste trabalho apresentaram a sua magnetização paralela ao plano do filme. O conjunto das amostras foram crescidas sob diferentes condições e substratos, a fim de se determinar nesta dissertação a influência destas e destes, na anisotropia magnética. Através da largura de linha dos espectros de *FMR*, pode-se fazer uma avaliação da homogeneidade das amostras. A *FMR* está estabelecida como uma poderosa técnica no estudo e na determinação de propriedades magnéticas de filmes finos ferromagnéticos, tais como: anisotropia magnética, fator g e parâmetro de amortecimento magnético. A *FMR* também é usada como técnica complementar no controlo da qualidade dos filmes, uma vez que as não homogeneidades magnéticas são observadas na largura de linha de *FMR*, propriedades

estruturais e morfológicas, como existência de fases, afetam os parâmetros estruturais. Os equipamentos de *FMR* são constituídos por uma ponte de micro-ondas, que engloba a fonte de radiação eletromagnética e o detetor, uma cavidade metálica em que se coloca a amostra, um eletroímã, que permite ajustar a diferença energética entre os níveis eletrônicos com a frequência da radiação incidente, e o sistema de controlo, deteção e modulação, que permite coordenar os diferentes componentes e registar os dados de saída.

As medidas foram realizadas num espectrómetro de *EPR Bruker ESP 300E* na banda *X* (9.78 GHz) à temperatura ambiente. Também foram feitas as dependências com a temperatura em todas as amostras para as duas orientações, campo perpendicular e paralelo ao plano do filme.

O ângulo $\theta = 0^\circ$ corresponde ao campo magnético externo orientado perpendicularmente ao plano da amostra. Para encontrar o alinhamento exato, as amostras foram adicionalmente orientadas sobre o ponto de inversão com um pequeno passo angular (normalmente $\Delta\theta = 1-2^\circ$). Foram usados dois criostatos, um de hélio da Oxford Instruments, para uma gama de temperaturas entre os 4 e 300 K, e outro de azoto, para temperaturas entre os 120 e 410 K.

O tipo de cola nestas medidas é preponderante, porque a cola pode provocar perdas dielétricas ou até mesmo sinais parasíticos no espectro. Foi usada uma cola especialmente escolhida no laboratório de *EPR* que cumpre todos os requerimentos.

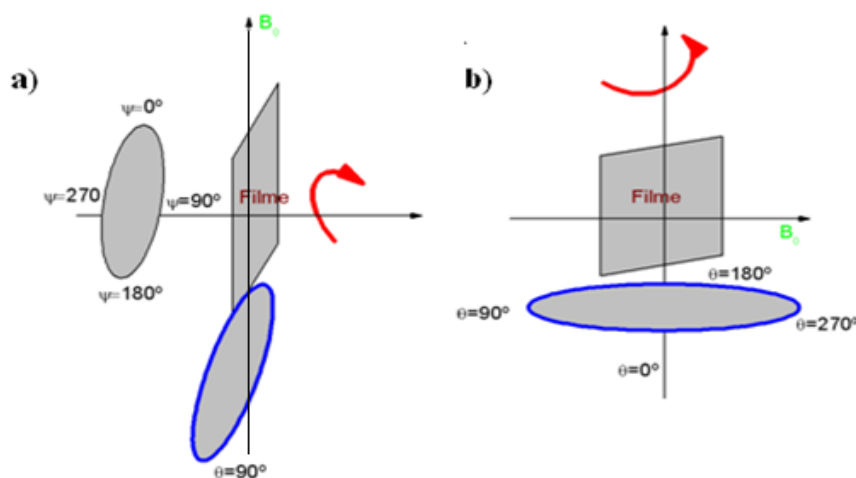


Figura 10. Em a) está ilustrado o filme (secção quadrada) e o sistema usado para medir no plano da amostra (goniómetro de dois eixos, elipse azul + elipse normal). Em b) está ilustrado o filme (secção quadrada) e o sistema de rotação (goniómetro uniaxial, elipse azul) usado para medir fora do plano.

As cavidades usadas foram a cavidade cilíndrica e a cavidade retangular. Os espectros das dependências angulares fora do plano da amostra e as dependências com a temperatura, foram obtidos para amplitudes de modulação de (1 a 10 G), frequências de modulação de 100 kHz, e para campos magnéticos, B , entre 0 e 16 kG. As dependências com a temperatura foram realizadas para dois ângulos de incidência do campo externo: 0° e 90° . Para medições a 0° , o campo encontra-se perpendicular ao plano da amostra; para medições com o campo a 90° , o campo encontra-se no plano da amostra. Ou seja todos os valores de ângulos são relativos à orientação do campo magnético externo em relação ao plano do filme.

5.3.1 Ponte de micro-ondas

A ponte de micro-ondas contém os componentes que geram, controlam e medem a intensidade e a frequência das micro-ondas emitidas e refletidas. Uma ponte de micro-ondas tem vários componentes, mas a maioria estão relacionados com o controlo de funcionamento, alimentação e segurança. Na figura abaixo estão representados só os componentes de interesse para a compreensão da ponte de micro-ondas.

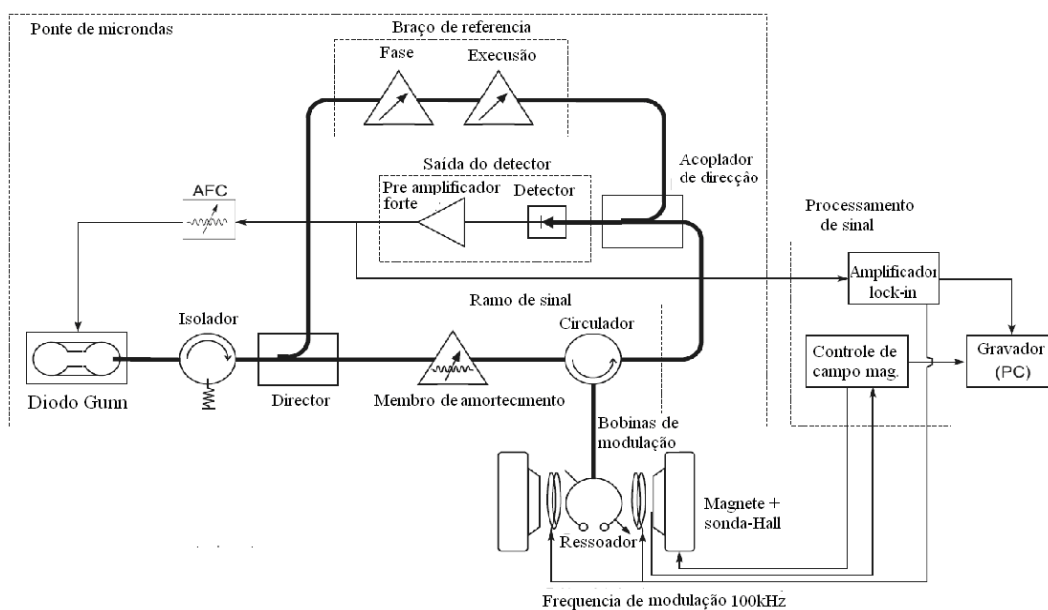


Figura 11. Principais componentes da ponte de micro-ondas.³⁰

No equipamento usado no presente trabalho, as micro-ondas são geradas num díodo de Gunn, a operar em faixa de frequência que depende da banda utilizada, neste caso a banda X com comprimento de onda de ~ 3 cm (frequência de ~ 10 GHz), e campo magnético variável até 15000 G, isto para o caso do espectrómetro utilizado para as medidas apresentadas na alínea 6.3. As micro-ondas criadas são transmitidas por um guia de ondas.³⁰

O isolador não permite que as ondas refletidas voltem a entrar no díodo de Gunn, o membro de amortecimento é um material dielétrico com uma superfície condutora (atenuador) para absorver parte da potência criada pelo díodo de Gunn, ou seja, controla a potência que chega à amostra. O braço de referência tem como função guiar a potência diretamente para o detetor de modo a que este funcione com uma potência apropriada.

Depois do atenuador, a radiação é guiada para o circulador que permite que o sinal passe num só sentido, ajustada por um sistema de controlo de potência, dividida em dois feixes, um feixe é atenuado e mandado para a cavidade, e outro feixe, é atenuado



Figura 12. Guia de ondas e cavidade.³⁰

e utilizado num acoplador direcional para ajustar o ponto de trabalho na característica VI (tensão corrente) do díodo detetor. O sistema de modulação de campo magnético alimenta as bobinas de modulação. O sinal detetado é amplificado e depois enviado para um sistema que processa o sinal, convertendo-o numa diferença de potencial.

5.3.2 Cavidade

A cavidade ressonante tem dimensões do comprimento de onda das micro-ondas, e é nela que se coloca a amostra e se vão gerar as ondas estacionárias. Na cavidade existem, para além da própria caixa condutora, os componentes que suportam a amostra, asseguram o acoplamento de micro-onda e a sintonização da impedância com o guia de onda.

As linhas de campo magnético das micro-ondas concentram-se normalmente no centro da cavidade. A cavidade deve permitir colocar a amostra no ponto máximo de campo magnético e mínimo de campo elétrico das ondas estacionárias no seu interior e também deixar que a componente magnética das micro-ondas seja perpendicular ao campo externo.³⁰

A cavidade ressonante pode ser cilíndrica ou retangular, e as linhas de campos elétrico e magnético das ondas estacionárias criadas dentro da cavidade devido às dimensões da mesma e ao comprimento de onda têm a seguinte forma:

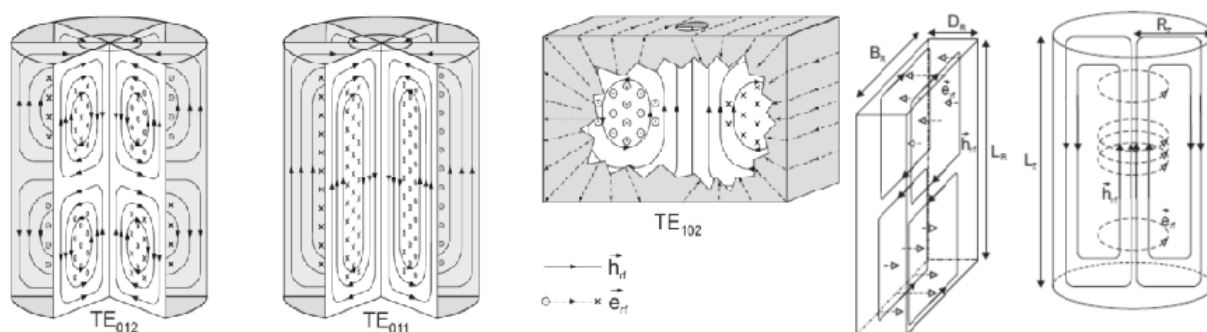


Figura 13. Esquema representativo das componentes magnética e elétrica do campo oscilante dentro das cavidades quadrada e cilíndrica.³⁰

A cavidade funciona como um circuito ressonante paralelo, caracterizado por uma frequência de ressonância e por um fator de qualidade Q . O fator de qualidade é dado por $Q = \omega / \Delta\omega$, em que ω é a frequência de ressonância da cavidade e $\Delta\omega$ é a largura a meia altura do pico de ressonância. A cavidade é sintonizada com o guia de ondas de modo a que as impedâncias sejam iguais e que a reflexão seja nula. As cavidades são caracterizadas pelo fator de qualidade, que relaciona a energia armazenada num ciclo com a energia dissipada pela cavidade no mesmo ciclo.

³⁰

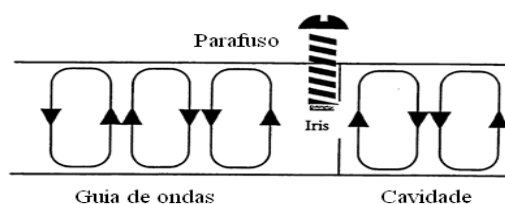


Figura 14. Esquema para possibilitar a compreensão da função do parafuso³⁰

A energia dissipada é devida às perdas relacionadas com as correntes elétricas nas paredes e a radiação emitida através do diafragma de acoplamento. A absorção das micro-ondas por parte da amostra durante a ressonância, origina o sinal registado. A amostra ao absorver esta energia do campo de micro-ondas causa uma variação da energia das micro-ondas refletidas pela cavidade (potência), esta potência é desviada para um detetor, cujo sinal é amplificado.

O ajuste do parafuso situado junto ao diafragma otimiza o acoplamento da guia de onda à cavidade (mínima reflexão). Íris é uma abertura que possibilita determinar a quantidade de radiação de micro-ondas que entra na cavidade e a energia incidente que é refletida.

Esta abertura (íris) atua num conjunto de impedâncias da cavidade e da guia de onda. Em frente da íris existe um parafuso que permite variar essa abertura, através deste ajuste e do ajuste da frequência da radiação uma condição de ressonância perfeita pode ser, ou é, obtida, assim da energia das micro-ondas que entra na cavidade parte dela é absorvida pela amostra, desta forma há uma alteração na sintonização da cavidade com o guia de ondas, e parte da potência é refletida (sinal de ressonância magnética) pelo guia de ondas para o detetor (que converte a radiação refletida em corrente mensurável). A frequência para que a cavidade entre em ressonância depende das propriedades elétricas da amostra.³⁰

5.3.3 Sistema de eletroímã

O campo magnético é gerado por um eletroímã equipado com um sistema de estabilização, variação e medição de campo. Este campo magnético homogêneo, estável e variável linearmente, é dado por um eletroímã que possui um controlador de corrente. Usa-se uma sonda de Hall alimentada por um sistema de energia estável de corrente constante e a medida da voltagem de Hall é feita por multímetro digital, deste modo a sonda de Hall e o multímetro são usados para medir o valor do campo magnético entre os pólos do magnete.³⁰

5.3.4 Modulação e deteção

O campo magnético que chega à amostra é modulado (alterado, variando a intensidade) sinusoidalmente com uma determinada frequência. Então com um pequeno campo magnético oscilante (frequência de modulação típica de 100 kHz) adicionado ao campo externo faz-se a modulação. Considerando-se dois pontos, o que o campo de modulação faz é oscilar o campo resultante entre esses dois pontos. O campo resultante é $B_0 + B_{mol}$ que ao ser oscilado entre os dois pontos aumenta e diminui, faz também aumentar e diminuir a absorção. O detetor regista só as oscilações entre esses dois pontos (próximos) e dá o valor da derivada da absorção.

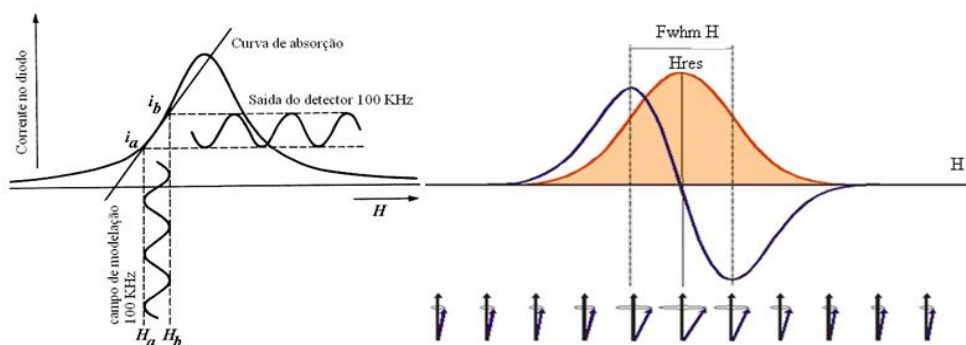


Figura 15. A função do campo de modulação (100 kHz) na corrente de saída do cristal detetor, entre H_A e H_B em que a e b são dois pontos próximos.³⁰

A comparação do sinal detetado e amplificado com a modulação do campo permite que o circuito reconheça o sinal da derivada da curva de absorção. A variação angular da amostra em relação ao campo externo é feita por um sistema (goniômetro) acoplado ao suporte da amostra, com precisão de 0.125° e ligado ao computador do espectrómetro.³⁰

5.3.5 Sistema de arrefecimento

O sistema criogénico usado para regular a temperatura foi um crióstato de fluxo de hélio contínuo da Oxford instruments. O hélio estava armazenado num dewar, e através de uma linha (tubo) de transferência chegava ao crióstato. Nesta linha de transferência existe um regulador de fluxo, perto do dewar onde se ajusta o fluxo pretendido, ou seja, a temperatura desejada. O espaço onde se encontra a amostra encontra-se termicamente isolado do exterior por uma câmara externa de vácuo. O vácuo estende-se também por todo o crióstato. A amostra é colada num tubo cilíndrico de quartzo dentro do crióstato, e este tubo encontra-se dentro de outro tubo de quartzo que é envolvido pela câmara onde o vácuo é feito. É usado um termopar para fazer a medição da temperatura envolvente da amostra. Foi usado também o arrefecimento e aquecimento usando azoto, o sistema usando azoto é análogo ao de hélio, mas mais simples.

Algumas das amostras revelam mais de um sinal de *FMR*, o que indica que, nestas amostras existem outras fases magnéticas e cada fase tem um valor particular de campo de ressonância.

Pode-se fazer uma estimativa, sem muito rigor, da variação da magnetização das fases presentes numa amostra, medindo a separação (diferença de campos de ressonância) entre sinais de *FMR* para a orientação perpendicular entre o plano da amostra e o campo magnético aplicado, e usando a condição de ressonância perpendicular, equação, de dois campos de ressonância separados obtêm-se duas magnetizações distintas. Então, para uma variação no campo de ressonância implica uma variação igual da magnetização ($4\pi M_{eff}$), assim uma diferença de 400 Gauss, dá origem a uma variação de $400/4\pi \approx 33$ Gauss em M_{eff} .

Em todas as amostras, menos na G2678, existe dependência angular do campo de ressonância, oriunda da anisotropia magnética (de forma) dos filmes, ou seja o campo de ressonância é dependente da configuração do filme em relação à direção do campo magnético aplicado. Nas amostras em estudo o eixo fácil está ao longo do plano da amostra, logo, para esta orientação é necessário um menor campo externo para atingir a condição de ressonância ($\omega = \gamma M_{eff}$), ou seja, é necessária menor energia para alcançar a saturação.

5.3.6 Forma de linha

Espectros de absorção simétricos são originados por um sistema isotrópico e homogéneo. Em amostras condutoras de metais e ou, semicondutores, o efeito de skin (desfasamento entre a componente elétrica e magnética das micro-ondas) provoca a junção da absorção e dispersão do sinal de *FMR*, um sinal assimétrico pode ser ajustado por uma linha com forma de Dyson. Os valores do campo ressonante e da largura de linha têm que ser o mais reais possíveis, daí a importância da forma de linha para o ajuste. A linha de absorção de um espectro de FMR pode ser descrita por uma forma de linha de Gauss, Lorentz e ou Dyson, também pode ser descrita por uma combinação destas.

A forma de linha de Dyson que descreve a assimetria de um espectro, tem duas amplitudes, uma para os máximos e outra para os mínimos da linha. A razão entre estas duas amplitudes é diferente de 1 e é expressa por um parâmetro de assimetria, β , que representa a fração de dispersão somada à absorção. A expressão de ajuste aos dados que entra com as duas contribuições de dispersão e absorção é dada por:³¹

$$\frac{dP}{dH} = \frac{d}{dH} \left[\frac{\Delta H_{pp} + \beta(H - H_{res})}{4(H - H_{res})^2 + \Delta H_{pp}^2} + \frac{\Delta H_{pp} + \beta(H + H_{res})}{4(H + H_{res})^2 + \Delta H_{pp}^2} \right] \quad (48)$$

Onde ΔH_{pp} é a largura de linha pico a pico, H_{res} o campo de ressonância, P a potência absorvida e β o parâmetro de assimetria. β é o parâmetro de assimetria, quando este é nulo, a equação toma a forma Lorentziana.

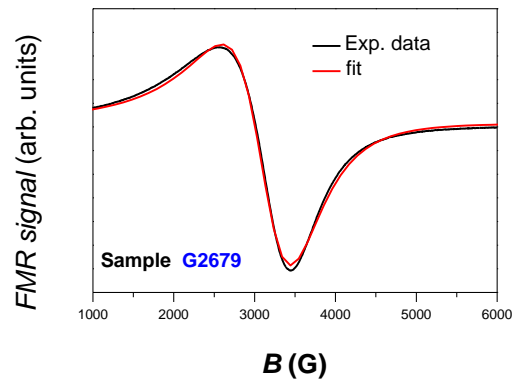


Figura 16 Típico ajuste de linha, forma Dyson.

6 Resultados

6.1 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural e de composição das amostras foi realizada através da difração de raios-X (*DRX*) e da espectroscopia por dispersão de energias dos raios-x (*EDX*). Os dados de *DRX* e de *EDX* foram obtidos em Leipzig e interpretados cá. Os resultados encontram-se apresentados nas tabelas 1 e 2 e figuras 17–21.

Tabela 1. Enumeração de todas as amostras em estudo, as suas condições de crescimento, bem como a identificação e as orientações cristalográficas das cristalites presentes nos filmes.

Numero da amostra	Filme/substrato	Pressão parcial de O_2 /Potencia do aquecedor/Temperatura do substrato	Zn/Fe	Espessura (nm)	(DRX) orientações de ZFO
G2678	ZFO/ Al_2O_3 (012)	6×10^{-5} mbar/0W/300K	0.41	283	???
G2679	ZFO/ Al_2O_3 (012)	6×10^{-5} mbar/100W/570K	0.47	187	???
G2680	ZFO/ Al_2O_3 (012)	6×10^{-5} mbar/200W/670K	0.47	173	???
G2681	ZFO/ Al_2O_3 (012)	6×10^{-5} mbar/300W/780K	0.39	222	???
G2863	ZFO/ $SrTiO_3$ (100)	2×10^{-3} mbar/700W/1000K	???	???	(200)
G2864	ZFO/ $SrTiO_3$ (100)	5×10^{-5} mbar/700W/1000K	???	???	(200) + fraco (200) Fe_3O_4
G2866	ZFO/ $SrRuO_3$ / $SrTiO_3$ (100)	2×10^{-3} mbar/700W/1000K	0.46	???	(222)+(511)
G2867	ZFO/ $SrRuO_3$ / $SrTiO_3$ (100)	3×10^{-4} mbar/700W/1000K	0,50	???	(222) + (400) + (511)
G2868	ZFO/ $SrRuO_3$ / $SrTiO_3$ (100)	5×10^{-5} mbar/700W/1000K	0,20	???	[fraco (200)+(220)]c-ZnO [(511)+(400)] Fe_3O_4 [(222)+ (202)+(122)] Fe_2O_3
G2869	ZFO/ $SrRuO_3$ / $SrTiO_3$ (100)	1×10^{-1} mbar/700W/1000K			Referência, sem ZFO

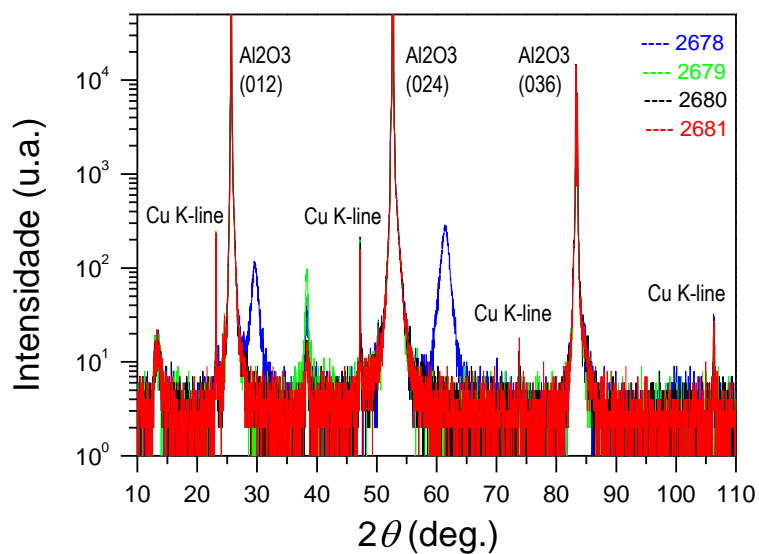


Figura 17. Padrão de difração de raios-X das amostras G2678 – G2681. Posições teóricas dos máximos de reflexão, para a estrutura do substrato de Al_2O_3 (r-safira).

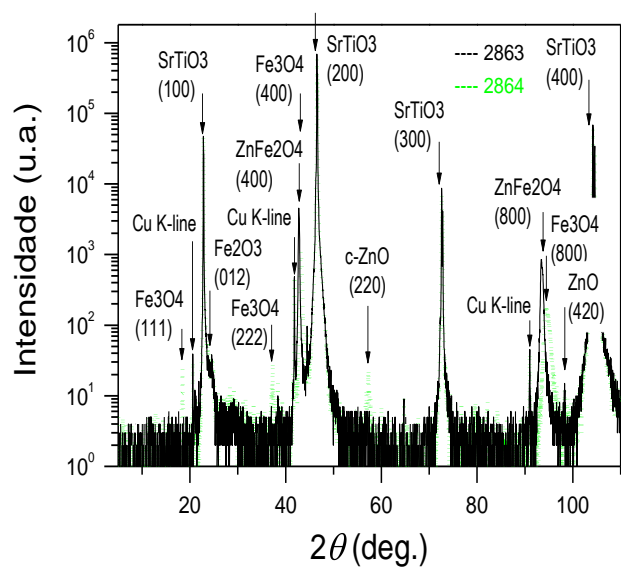


Figura 18. Padrão de difração de raios-X das amostras G2863 e G2864. As setas verticais sinalizam as posições teóricas dos máximos de reflexão, para as estruturas de ZnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , da forma cúbica de ZnO e do substrato de SrTiO_3 .

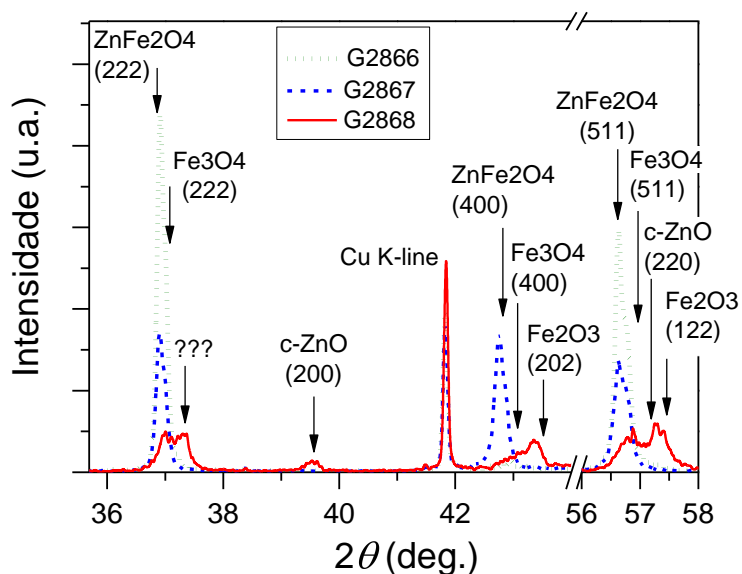


Figura 19 Padrão de difração de raios-X das amostras G2866 – G2868. As setas verticais sinalizam as posições teóricas dos máximos de reflexão, para as estruturas de $ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , e da forma cúbica de ZnO .

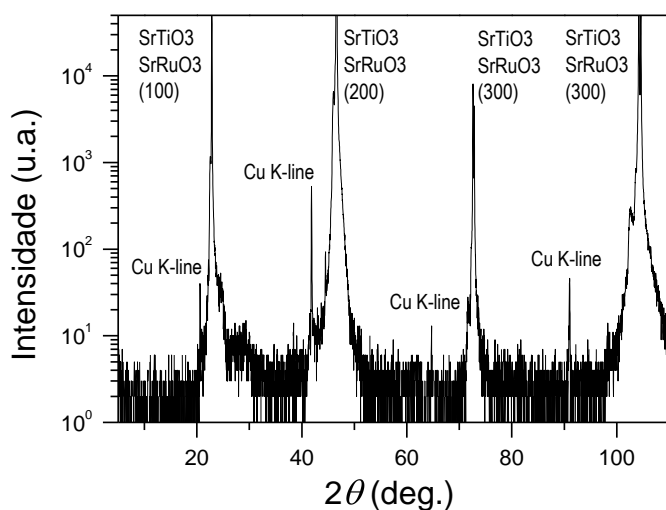


Figura 20. Padrão de difração de raios-X da amostra G2869 (referência).

Tabela 2. Composição dos filmes segundo medições de espectroscopia por dispersão de energias dos raios-x (EDX). Os dados sobre o teor de oxigênio são menos fiáveis do que os sobre o teor de zinco e ferro.

G2678	6 kV	15 kV	Ø	Desvio	Desv. %	G2866	6 kV	15 kV	Ø	Desvio	Desv. %
Zn/Fe	0,41	0,41	0,41	-0,09	-18,33	Zn/Fe	0,48	0,47	0,48	-0,02	-4,38
O/(Zn+Fe)	1,50	x	1,50	0,17	12,81	O/(Zn+Fe)	1,27	x	1,27	-0,06	-4,62
G2679	6 kV	15 kV	Ø	Desvio	Desv. %	G2867	6 kV	15 kV	Ø	Desvio	Desv. %

Zn/Fe	0,47	0,48	0,47	-0,03	-5,34	Zn/Fe	0,49	0,50	0,50	-0,005	-0,96
O/(Zn+Fe)	1,49	x	1,49	0,16	12,03	O/(Zn+Fe)	1,41	x	1,41	0,084	6,30
G2680	6 kV	15 kV	Ø	Desvio	Desv. %	G2868	6 kV	15 kV	Ø	Desvio	Desv. %
Zn/Fe	0,46	0,48	0,47	-0,03	-5,67	Zn/Fe	0,18	0,22	0,20	-0,30	-60,02
O/(Zn+Fe)	1,52	x	1,52	0,19	14,18	O/(Zn+Fe)	1,64	x	1,64	0,31	23,41
G2681	6 kV	15 kV	Ø (Zn,Fe)	Desvio	Desv. %						
Zn/Fe	0,40	0,37	0,39	-0,11	-22,37						
O/(Zn+Fe)	1,64	x	1,64	0,31	23,41						

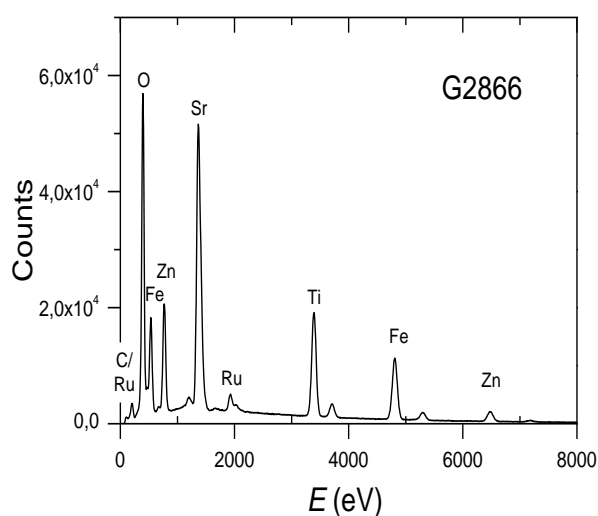


Figura 21. espectro de *EDX* da amostra G2866.

Vê-se que a razão entre as concentrações de *Zn* e *Fe* varia de 0.39 e 0.50, logo os filmes são quase estequiométricos. A única exceção é a amostra G2868, onde se regista um excesso de ferro.

As amostras crescidas para baixas pressões de oxigénio (6×10^{-5} mbar) e para temperaturas abaixo de 1000 K em substratos de safira (amostras G2678 – G2681) não mostraram qualquer reflexão de ferrite de zinco no espectro de raio-X. Também, da análise dos padrões de difração de raios-X, não há evidências de qualquer formação na fase cristalina de óxidos de ferro ou zinco

Pelo contrário, as amostras crescidas em substratos de *STO* e *STO/SRO* a $T_{\text{sub}} = 1000$ K exibem a estrutura da ferrite de zinco. Para além disto, nestas amostras vê-se muito bem a influência da pressão parcial de oxigénio na câmara de crescimento.

Apenas as amostras crescidas com a pressão mais alta, $P_{O_2} = 2 \times 10^{-3}$ mbar mostram, na difração de raios-X, uma orientação no caso da amostra (G2863) ou duas orientações da ferrite de zinco para o caso da amostra (G2866). É de notar o aparecimento de fases de Fe_3O_4 , oriundas de baixar a pressão do oxigénio.

6.2 Caracterização magnética por SQUID e FMR

Inicialmente vai-se analisar o comportamento das amostras G2678 – G2681, crescidas em substratos de r-safira a temperaturas entre 300 K e 780 K com a constante pressão parcial de oxigénio na câmara de PLD (6×10^{-5} mbar).

A figura seguinte mostra a evolução das propriedades magnéticas com o aumento da temperatura do substrato.

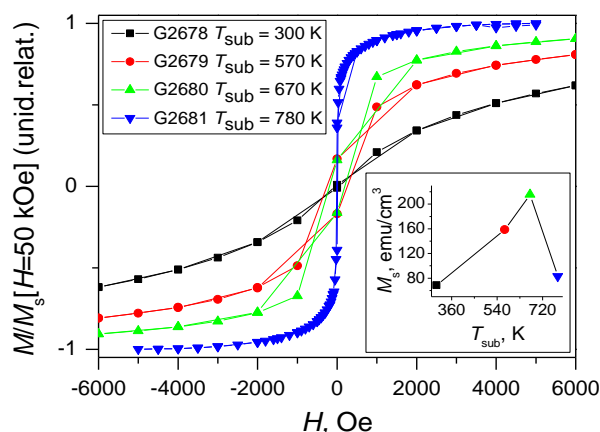


Figura 22. Curvas da magnetização sobre campo aplicado no plano, para as amostras de ferrite de zinco crescidas para diferentes temperaturas do substrato de safira e com uma fixa pressão parcial de oxigénio de 6×10^{-5} mbar. A inserção mostra a variação da magnetização de saturação (medida no campo $H = 50$ kOe) com a temperatura de crescimento.

O valor máximo da magnetização (M_s) encontrado foi de 216 emu/cm^3 para a amostra crescida num substrato de safira à temperatura de $T_{\text{sub}} = 670$ K (G2680). A figura 22 mostra a evolução das curvas de histerese com o aumento da temperatura do substrato T_{sub} para os quatro filmes crescidos em substratos de safira. De um comportamento magnético contínuo passou para um superparamagnético com uma coercividade dependente da temperatura e uma bifurcação de $M(T)$ dependente de (ZFC/FC) um ferromagnético facilmente saturável ver figuras (23) a (26).

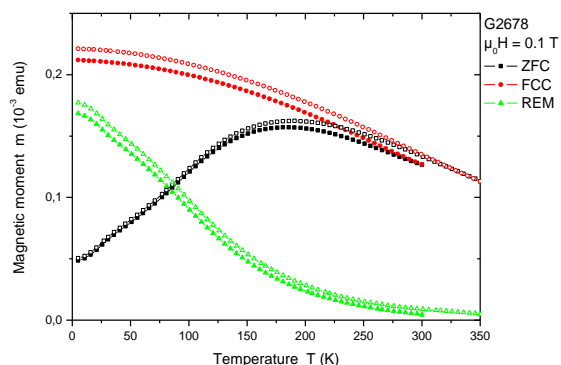


Figura 23. Curvas de momento magnético, medidas nos regimes ZFC e FCC, e curvas de remanência induzida (REM) em função da temperatura para a amostra G2678 na presença do campo magnético $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$.

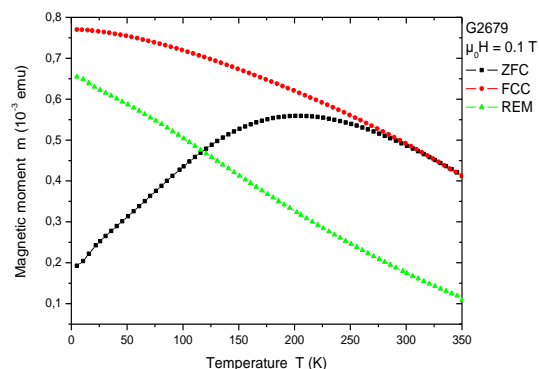


Figura 24. Curvas de momento magnético, medidas nos regimes ZFC e FCC, e curvas de remanência induzida (REM) em função da temperatura para a amostra G2679 na presença do campo magnético $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$.

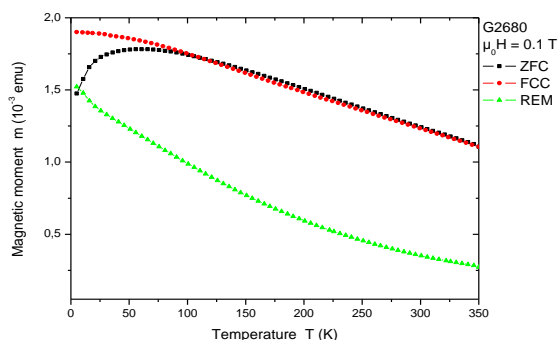


Figura 25. Curvas de momento magnético, medidas nos regimes ZFC e FCC, e curvas de remanência induzida (REM) em função da temperatura para a amostra G2680 na presença do campo magnético $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$.

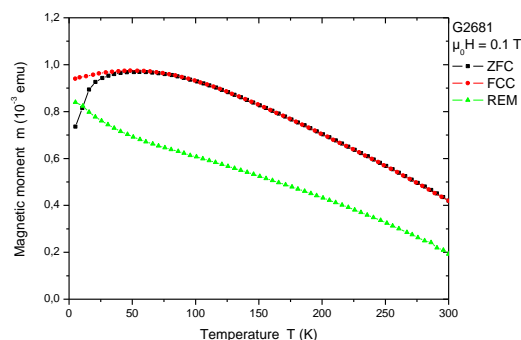


Figura 26. Curvas de momento magnético, medidas nos regimes ZFC e FCC e curvas de remanência induzida (REM) em função da temperatura para a amostra G2681 na presença do campo magnético $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$.

A seguir estão apresentados os resultados das medidas e avaliação das dependências angulares, no plano e fora de plano, de espectros de FMR das amostras G2678 – G2681, crescidas em substratos de safira.

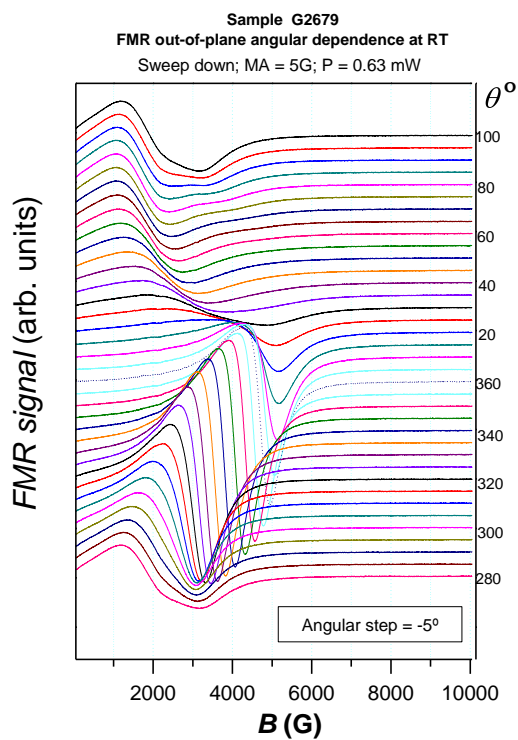


Figura 28. Dependência angular do sinal *FMR* fora de plano da amostra G2679.

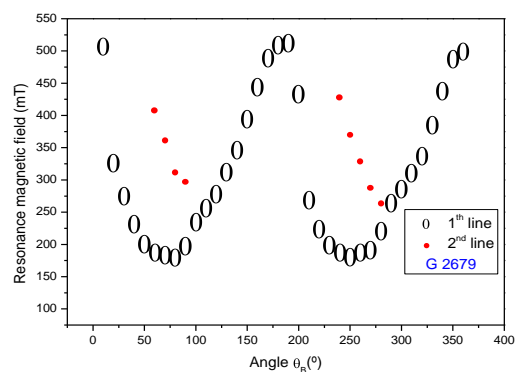


Figura 29. Dependência angular do campo ressonante fora de plano da amostra G2679.

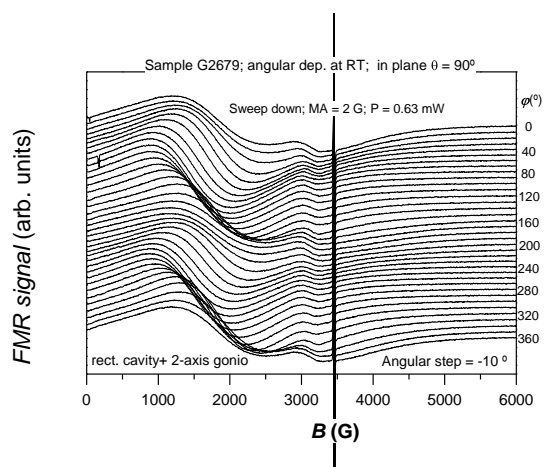


Figura 30. Dependência angular do sinal *FMR* no plano da amostra G2679.

A amostra G2678 crescida à temperatura ambiente não apresentou nenhum sinal *FMR*.

A figura 28 mostra a dependência angular da posição da linha de ressonância na amostra G2679, que prova que o eixo de magnetização fácil está situado no plano da amostra. No entanto, a linha de *FMR* exibe uma anormal dependência angular que não é simétrica em relação aos pontos de inversão (figura 29). A razão para isto é uma possível orientação oblíqua do eixo de magnetização difícil. Esta amostra, ao ser investigada para temperaturas baixas até 5 K, observou-se que a dependência angular da posição de linha de ressonância (o sinal) pouco se alterava. De notar que para a amostra G2678, crescida a uma potência de aquecimento = 0 W, existiu também sinal isotrópico, provavelmente oriundo de defeitos paramagnéticos (tipo elétrons desemparelhados, *dangling bonds*).

Para todas as amostras foram feitas também medidas de dependências angulares de FMR para a rotação do campo magnético no plano.

A amostra G2679 exibe uma simetria uniaxial no plano do filme, figura 30. Esta simetria é atribuída à influência do substrato na formação do filme.

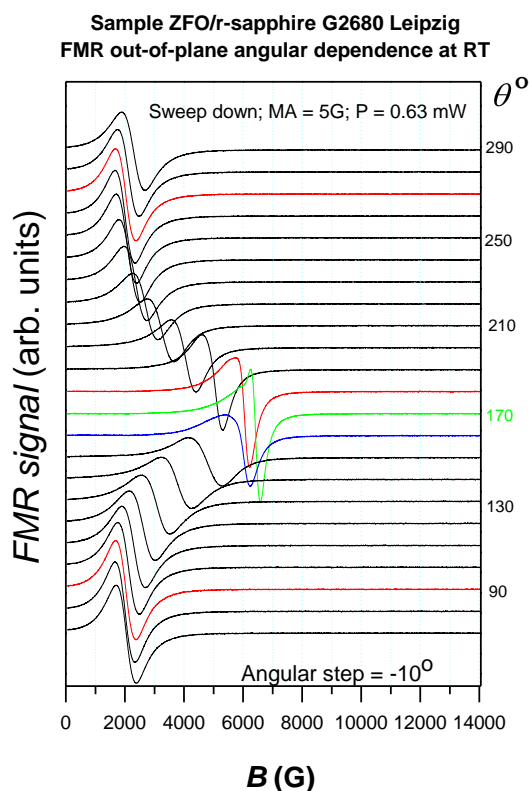


Figura 31. Dependência angular fora de plano do sinal FMR para a amostra G2680.

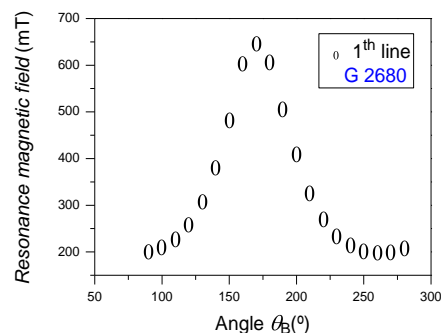


Figura 32. Dependência angular do campo ressonante fora de plano da amostra G2680.

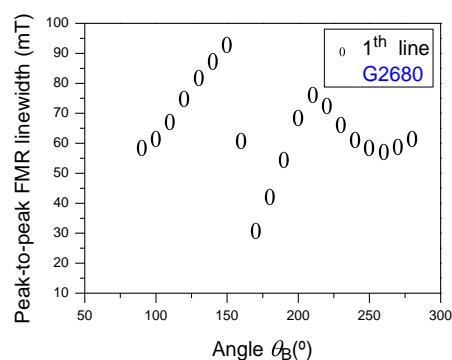


Figura 33. Dependência angular fora de plano da largura de linha FMR da amostra G2680.

Nas figuras 31 e 32 tem-se a dependência angular da linha *FMR* e da posição do campo ressonante para a amostra G2680, indicando uma magnetização orientada no plano da amostra, como no caso anterior. No entanto, esta amostra também apresenta uma dependência angular

assimétrica em relação ao ponto de inversão, embora a assimetria é muito menos pronunciada que na amostra G2679. Fazendo uma comparação de todas as amostras, viu-se que a amostra G2680 é que apresenta um sinal com a maior intensidade de espectro de *FMR*. Este facto está de acordo com os dados de magnetização, figura 22.

Para todas as amostras foram realizadas também dependências com a temperatura, para as duas configurações, o campo magnético foi aplicado segundo a direção paralela e perpendicular ao plano do filme. Fazendo uso do crióstato de hélio realizaram-se medidas das dependências com a temperatura até aos 280 K, aproximadamente. A restante dependência até aos 410 K, foi realizada usando um crióstato de azoto. Na figura 34 está apresentada a dependência com a temperatura realizada para a configuração plano do filme perpendicularmente ao campo aplicado, para a amostra G2680. Nesta amostra observam-se ondas de spin bem resolvidas. Estas podem indicar um boa homogeneidade magnética dos filmes.

Reformulando a equação 46, obtém-se a seguinte expressão:

$$B_{\perp} = 4\pi M_s - 2\pi f / \gamma - 2\pi^2 A n^2 / (M_s L^2), \text{ onde } \gamma = g\mu_B / \hbar.$$

Do ajuste dos dados da figura 34, obtém-se $g = 1.94$ e a constante de interação em filmes $A = 2I_e = 8 \times 10^{-8}$ erg/cm.

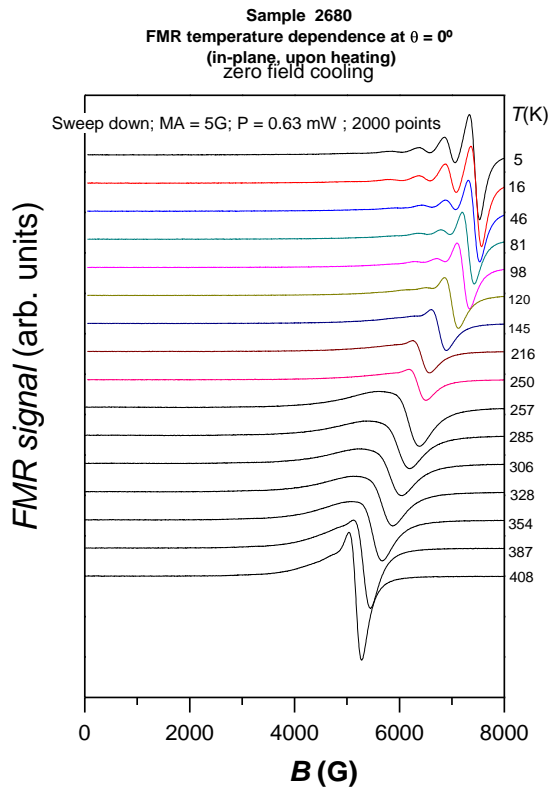


Figura 34. Dependência com a temperatura do sinal *FMR* da amostra G2680 para o campo magnético perpendicular ao filme.

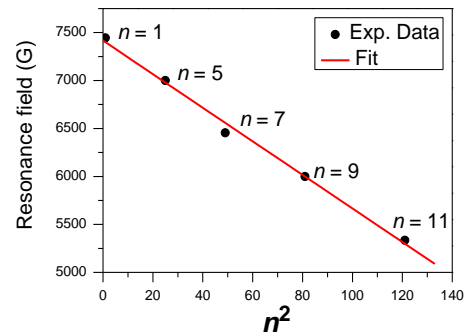


Figura 35. Campo ressonante sobre o quadrado do número do modo de ondas de spin, amostra G2680.

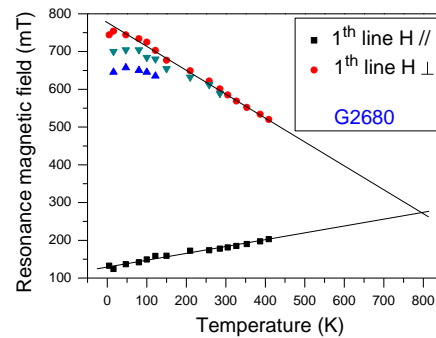


Figura 36. A posição do campo ressonante em função da temperatura permite fazer uma avaliação do valor da T de Curie, amostra G2680.

Com as dependências com a temperatura e posteriores ajustes de linha, chega-se à figura 36, onde estão apresentados os resultados do campo ressonante para as duas orientações principais da amostra em função da temperatura. O campo ressonante decresce com o aumento da temperatura para a configuração campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme. Para a orientação paralela o campo ressonante aumenta. Por extrapolação a temperatura de Curie encontrada foi de 800 K, aproximadamente.

Nas figuras 37 e 38 estão apresentadas medidas da dependência angular completa de *FMR* para a rotação do campo magnético no plano da amostra G2680. Como na amostra G2679, é evidente uma anisotropia uniaxial.

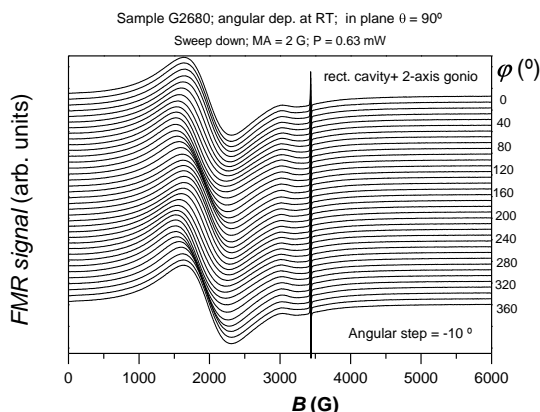


Figura 37. Dependência angular do sinal FMR no plano da amostra G2680.

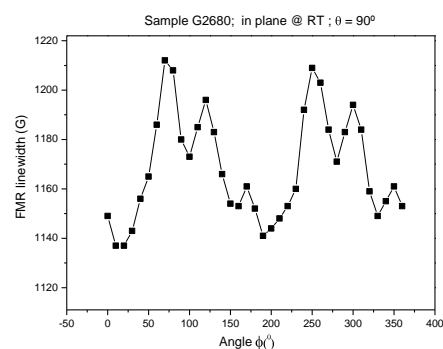


Figura 38. Dependência angular da largura de linha do sinal FMR no plano da amostra G2680.

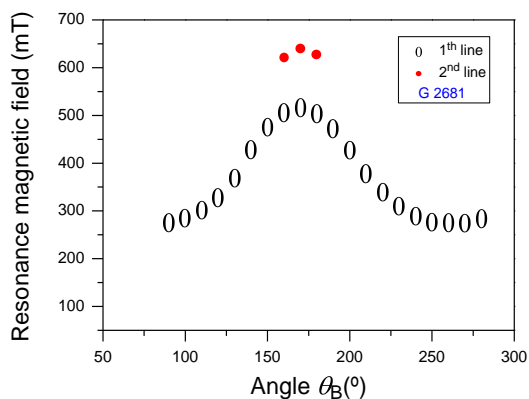


Figura 39. Dependência angular do campo ressonante fora de plano da amostra G2681 a ambiente.

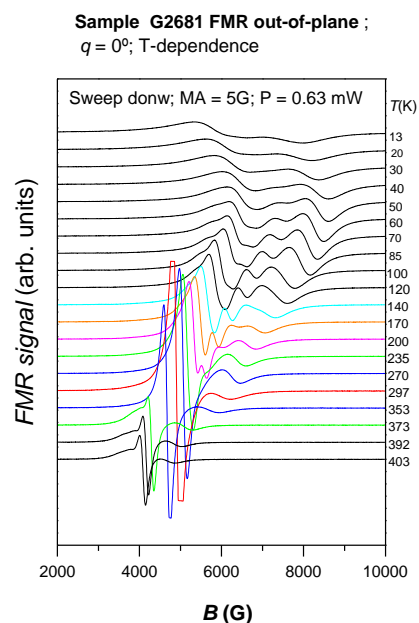


Figura 40. Dependência com a temperatura do sinal FMR da amostra G2681.

A dependência angular da posição da linha do campo de ressonância para a amostra G2681 é novamente típica de uma amostra com eixo de magnetização fácil segundo o plano da amostra (figura 39). No entanto, para orientações perpendiculares (entre o plano da amostra e o campo) aparece uma linha adicional. Para baixas temperaturas surgem mais linhas (figura 40), o que indica que estas últimas pertencem a ondas de spin.

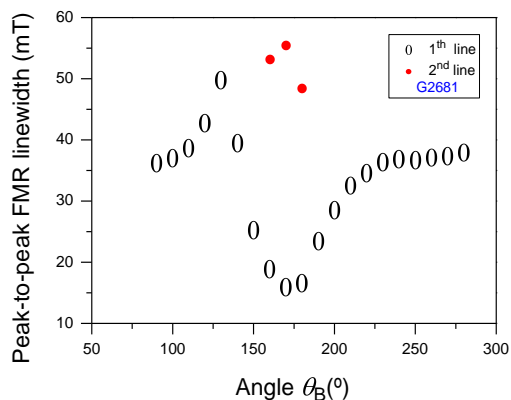


Figura 41. Dependência angular da largura de linha fora de plano da amostra G2681.

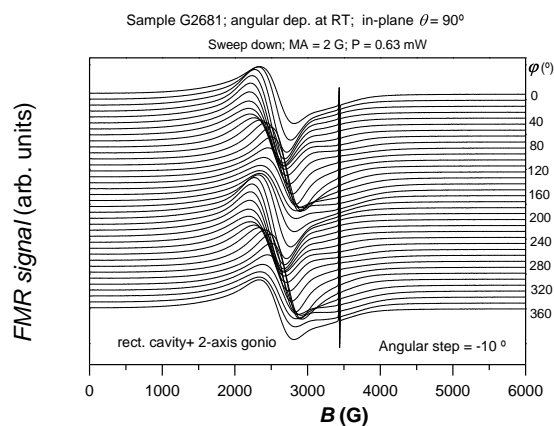


Figura 42. Dependência angular do sinal FMR no plano da amostra G2681.

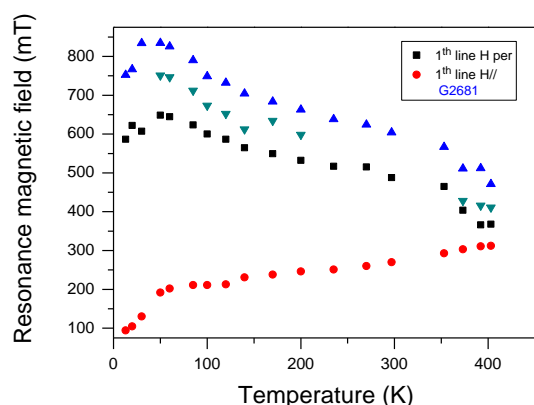


Figura 43. A posição do campo ressonante em função da temperatura permite fazer uma avaliação do valor da T de Curie, amostra G2681.

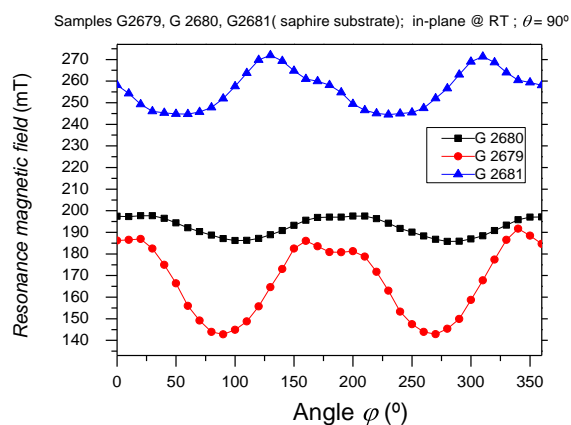


Figura 44. Comparação das dependências angulares fora de plano das amostras G2679 – G2681.

Com as dependências com a temperatura e posteriores ajustes de linha, chega-se à figura 43, onde estão apresentados os valores do campo ressonante para as duas orientações principais da amostra em função da temperatura. O campo ressonante decresce com o aumento da temperatura para a configuração campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme. Para a outra configuração o campo ressonante aumenta. Por extrapolação a temperatura de Curie encontrada foi de 500 K, aproximadamente.

Na figura 44 estão comparados os resultados da dependência angular do campo ressonante para a rotação do campo magnético no plano do filme ($B_{\text{res}}(\varphi)$), para as três amostras crescidas em substratos de safira, entre elas apenas a potência/temperatura de aquecimento varia. Todas as amostras mostram uma dominante dependência angular com o campo, tipo uniaxial, com uma anisotropia uniaxial efetiva de 230G para a amostra G2680 crescida a $T_{\text{sub}} = 670$ K.

Pequenas distorções da dependência de $B_{\text{res}}(\varphi)$ observadas próximo do máximo, podem ser atribuídas à contribuição de uma anisotropia de ordem superior.

Esta anisotropia surge do resultado da deposição em substratos de safira no plano-r (012). No entanto, uma análise mais detalhada dos espectros de FMR tornou-se difícil, devido à ausência de informação sobre as possíveis fases magnéticas dos filmes.

Para sumariar, nos resultados obtidos nestas quatro amostras, observa-se que há uma evolução das propriedades magnéticas dos filmes depositados em substratos de safira para diferentes temperaturas do substrato

Apesar de todas as amostras exibirem um ordenamento magnético (não paramagnético), não se encontrou qualquer fase cristalina de espinela nestes filmes crescidos em safira.

Muito provavelmente os filmes são metaestáveis, totalmente desordenados, com composições complexas de ferro, zinco e oxigênio. Isto pode ser resultado da impossibilidade do crescimento de filmes de ferrites de zinco em substratos de safira orientados no plano-r.

Amostras G2863 – G2868

Seguidamente faz-se a análise dos espectros de *FMR* das amostras G2863 – G2868 crescidas em substratos de *STO* e *SRO/STO*.

Antes de mais é necessário fazer uma observação importante. Mesmo que o *SRO* seja ferromagnético abaixo da $T_c = 160\text{K}$, ele não exhibe nenhum sinal de *FMR*, porque a largura de linha é gigantesca, de maneira que a *FMR* de *SRO* foi observada só recentemente com frequências na região de THz (32). Por isso não precisamos de nos preocupar com o possível sinal *FMR* oriundo do buffer de *SRO*.

Vamos começar pelas **amostras G2866 – G2868** crescidas usando um *buffer* de *SRO*. O *STO* é um isolante. A bolacha de *SRO*, que tem parâmetros de rede idênticos aos de *STO*, e é um condutor.

Há na figura 45 (amostra G2866) duas ressonâncias: a primeira é quase isotrópica, e a segunda exhibe uma típica dependência angular de *FMR*. A ressonância anisotrópica é provavelmente oriunda da ferrite com estrutura espinela invertida (ferromagnética).

A ressonância quase isotrópica está localizada num campo perto da ressonância paramagnética com $g = 2$ ($B_0 \approx 3300$ G) que pode ser derivada de ligações pendentes (*dangling bonds*) no filme de ZFO. Esta ressonância quase isotrópica não pode provir do filme de SrRuO_3 dado que a amostra G2869 (referência) não exibiu nenhum sinal a temperaturas entre 5 e 300 K.

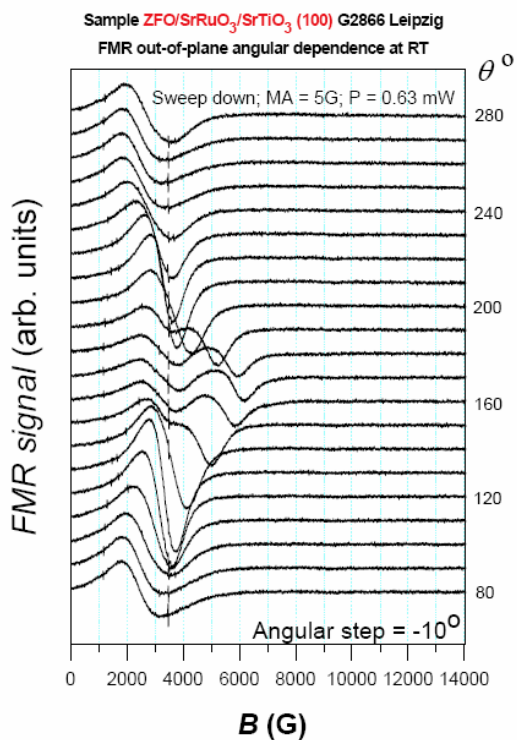


Figura 45. Dependência angular fora de plano do sinal FMR para a amostra G2866. $T = 300$ K.

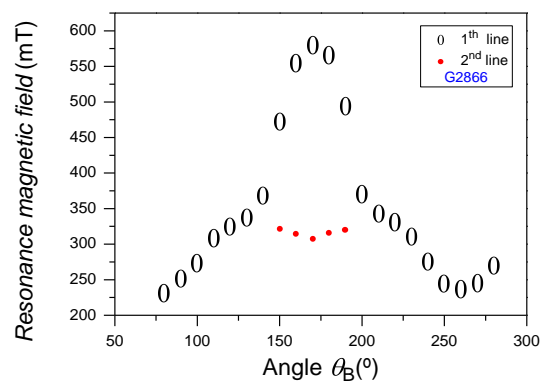


Figura 46. Dependência angular do campo ressonante fora de plano da amostra G2866. $T = 300$ K.

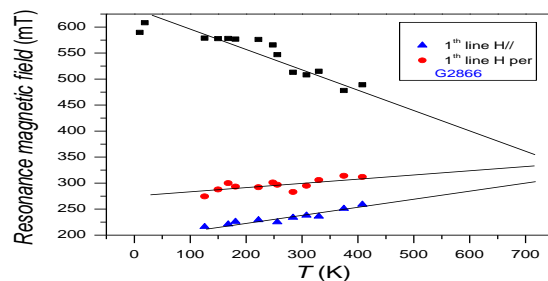


Figura 47. A posição do campo ressonante em função da temperatura permite fazer uma avaliação do valor da T de Curie, amostra G2866.

Ao medir a baixas temperaturas (5 a 100 K) também houve problemas com a sintonização da cavidade ressonante e estabilização da frequência de micro-ondas devido à variação rápida da constante dielétrica ϵ do titanato de estrôncio com a temperatura, especialmente para $T < 100$ K.

Concluí-se que ambos os sinais pouco se alteraram entre 5 e 300 K e provêm da ferrite de zinco. Então, o segundo sinal provém ou de uma segunda fase (por exemplo, das cristalites de espinela com a orientação (511), ver os resultados da *DRX*), ou de um modo *FMR* superficial.

A figura 47 apresenta uma figura já típica desta tese. O que se retira de mais importante é a temperatura de Curie extrapolada de acima de 500K.

A amostra G2867 apresentou à temperatura ambiente uma dependência angular fora de plano da linha de ressonância principal muito fraca (figura 48), indicando uma pequena magnetização da correspondente fase magnética a 300K. Observou-se também que o sinal FMR tinha pouca intensidade. Aparecem também duas linhas adicionais com uma dependência angular mais pronunciada, mas intensidades ainda menores. Conforme a *FMR*, a amostra provavelmente contém mais do que uma fase magnética, o que está de acordo com os resultados da *DRX*.

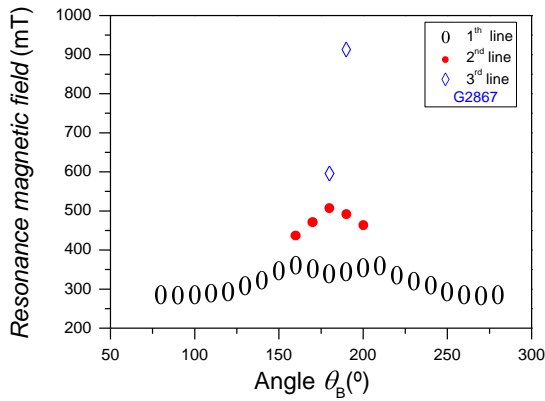


Figura 48. Dependência angular do campo ressonante fora de plano da amostra G2867. $T = 300$ K.

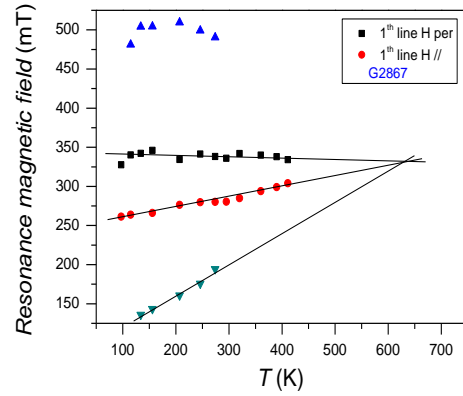


Figura 49. A posição do campo ressonante em função da temperatura permite fazer uma avaliação do valor da T de Curie, amostra G2867.

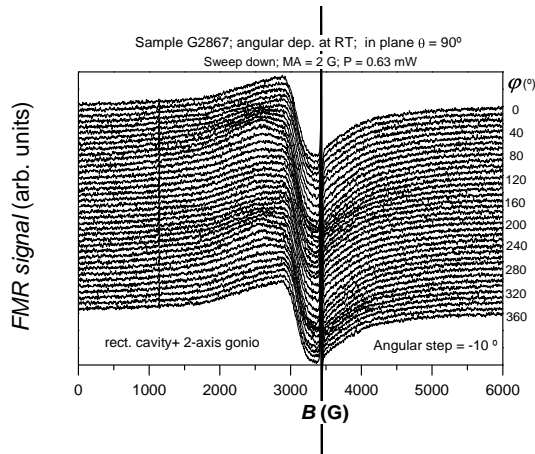


Figura 50. Dependência angular do sinal *FMR* no plano da amostra G2867. $T = 300$ K. O sinal estreito centrado em $g \approx 2$ provém da fita-cola usada para a fixação da amostra.

O valor encontrado para a temperatura de Curie situa-se acima de 500K, figura 49.

De notar que, da amostra anterior para esta só se diminuiu a pressão para 3×10^{-4} mbar, o que não foi suficiente para desfazer a isotropia da primeira linha, mas com a diminuição da pressão para 5×10^{-5} mbar a isotropia da primeira linha desfez-se (ver na amostra a seguir G2868).

Esta amostra G2867 apresentou uma dependência angular de *FMR* para a rotação do campo magnético no plano, com muito ruído, de baixa intensidade e onde se observa uma anisotropia uniaxial muito fraca (figura 50).

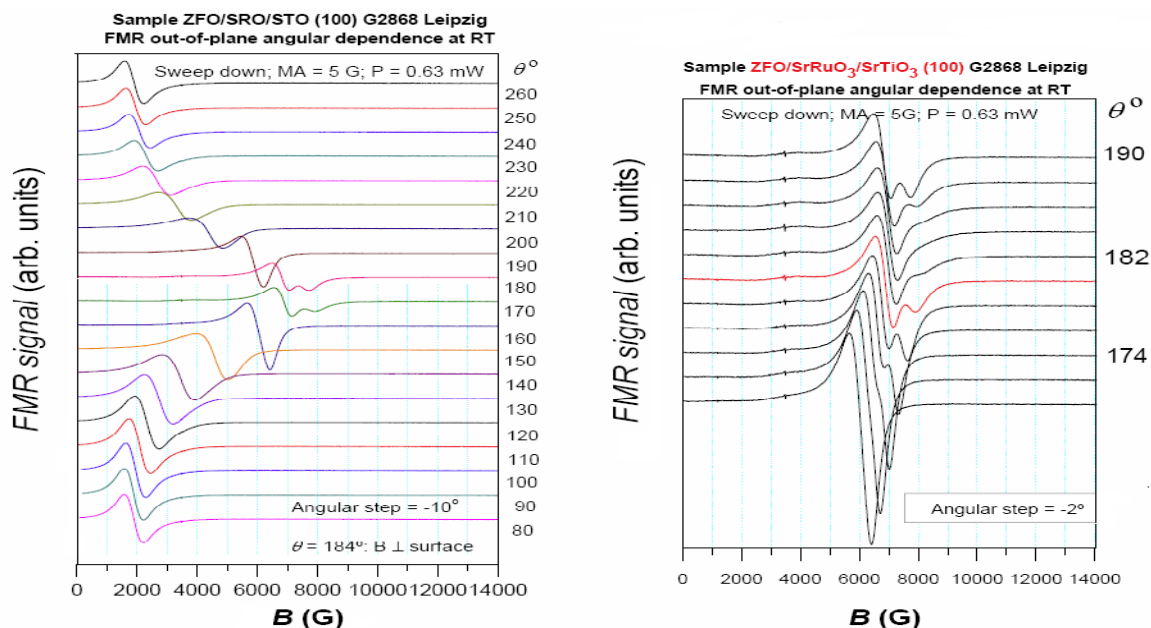


Figura 51. Dependência angular fora de plano do sinal *FMR* para a amostra G2868. $T = 300$ K.

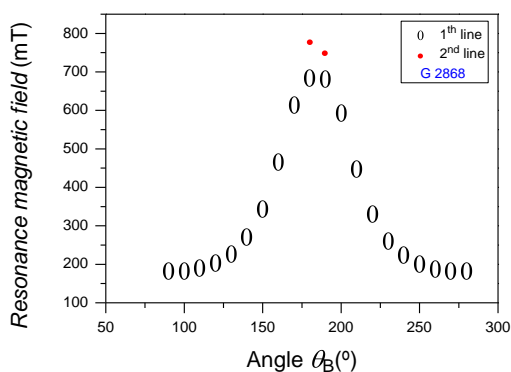


Figura 52. Dependência angular do campo ressonante fora de plano da amostra G2868. $T = 300$ K.

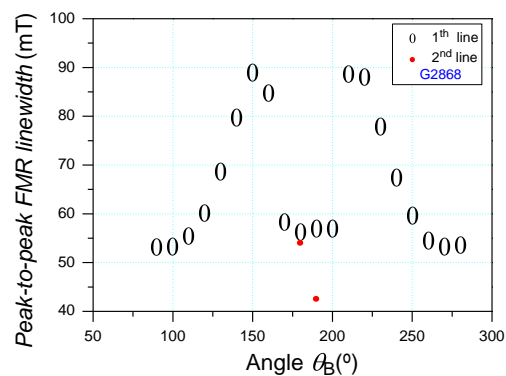


Figura 53. Dependência angular fora de plano da largura de linha *FMR* da amostra G2868. $T = 300$ K.

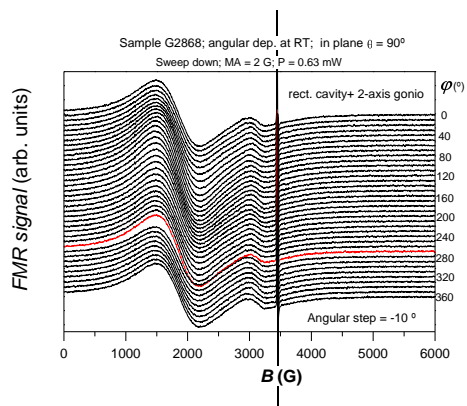


Figura 54. Dependência angular do sinal *FMR* no plano da amostra G2868. $T = 300$ K. O sinal estreito centrado em $g \approx 2$ provém da fita-cola usada para a fixação da amostra.

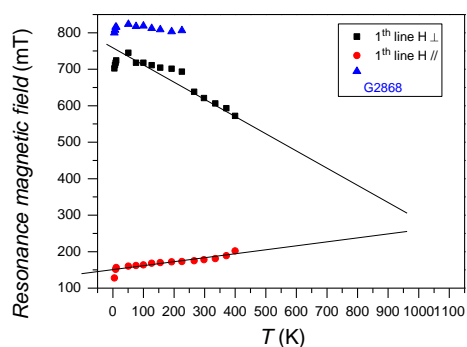


Figura 55. A posição do campo ressonante em função da temperatura permite fazer uma estimativa cruda da T de Curie, amostra G2868.

Nas figuras 51, 52 a dependência angular revela, na amostra G2868, um eixo fácil no plano e uma forte magnetização efetiva. Uma linha adicional de intensidade fraca aparece próximo da linha principal para uma série de ângulos em torno de $\theta = 0^\circ$. Esta dependência angular é muito parecida com a da amostra G2864 crescida sobre *STO* com a mesma pressão parcial de oxigênio 5×10^{-5} mbar (ver mais adiante), mas os resultados de *DRX* indicam uma variedade das orientações das cristalites bem como uma variedade das composições (*Fe₃O₄*, *Fe₂O₃*, *c-ZnO*). A qualidade desta amostra é muito inferior à da G2867, obviamente graças à redução da pressão, pressão que é da ordem de grandeza da que foi usada nas amostras G2678 – G2681 crescidas sobre r-safira. Aparece uma linha adicional com uma boa simetria em relação ao ponto de inversão, provavelmente pertencente a um modo superficial de *FMR*.

Ao contrário das amostras discutidas anteriormente G2678-G2681, agora a fase de espinela foi encontrada nos filmes depositados a uma $T_{\text{sub}} = 1000\text{K}$.

As amostras G2866 – G2868 foram crescidas em substratos de *SrTiO₃* (100) com uma bolacha de *SrRuO₃* (100), para três diferentes valores de pressão de oxigênio (ver tabela 1). A qualidade dos filmes encontrada é fortemente dependente da pressão parcial do oxigênio.

Como se pode ver pela figura 19, o aumento da pressão parcial do oxigênio. P_{O_2} durante a deposição leva à formação da fase das ferrite de zinco. Também de notar o decréscimo da percentagem de óxidos de ferro e de zinco nos filmes com o aumento P_{O_2} .

O estudo de *FMR* destes filmes mostrou uma complexa influência da pressão do oxigênio nas propriedades magnéticas dos filmes. O máximo da magnetização efetiva ~ 4.6 kOe extraída a partir da posição de linha *FMR* da dependência angular fora no plano, obtida para a amostra G2868 crescida a P_{O_2} (5×10^{-5} mbar).

De acordo com os dados de *XRD*, pode-se concluir que a magnetite *Fe₃O₄* domina as propriedades magnéticas desta amostra. A fração estimada de magnetite foi de cerca de 70%. O aumento de P_{O_2} para 3×10^{-4} mbar remove-se a *Fe₃O₄*, como resultado, a magnetização líquida diminui cerca de três vezes para (~ 1.3 kG).

O aumento da P_{O_2} to 2×10^{-3} mbar melhora a qualidade cristalina da ferrite de zinco e aumenta a magnetização líquida (~ 2.4 kG), isto contradiz o efeito bem conhecido da deposição em excesso de oxigênio ^{32,33}.

A criação de lacunas de *Fe* reduz a densidade de transporte de cargas, que leva a uma fraquíssima troca ferromagnética dentro da subrede *B* e, como consequência, o decréscimo da magnetização líquida.

Uma possível explicação para isto é que, numa certa taxa de deposição, o excesso de oxigênio não influencia a criação de lacunas de *Fe*, formação da estrutura inversa metaestável da ferrite de zinco. ³⁴

Obviamente, que esta conclusão justificava medidas das propriedades de transporte e ou espectroscopia de Mössbauer, que será feito numa próxima etapa desta investigação.

Para a serie de filmes G2866-G2868 crescidos para diferentes pressões de oxigênio, observa-se claramente a formação da fase espinela.

Estes filmes são policristalinos com diferentes orientações dos eixos cúbicos.

A alta qualidade estrutural dos filmes bem como as suas propriedades magnéticas são fortemente dependentes da pressão do oxigênio na câmara de deposição.

A alta qualidade dos filmes de ferrite de zinco foram obtidos para filmes depositados a $T_{\text{sub}} = 1000$ K em substratos de SrTiO_3 (100) (amostras **G2863 e G2864**)

Da análise do padrão de *XRD* destas amostras, observa-se a mesma tendência, a pressão do oxigênio influencia a qualidade estrutural da fase da ferrite de zinco.

A melhor qualidade foi obtida para o filme G2863 crescido a $P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-3}$ mbar. Não se encontrando outras fases evidentes no padrão de difração.

Os filmes G2863 e G2864 mostram apenas reflexões (100) nas curvas de *DRX*, o que significa que os filmes foram crescidos epitaxialmente e são de alta textura.

Um estudo detalhado de *FMR* (ver figura 57) mostra que o filme G2863 possui uma anisotropia quadrupla para medidas de *FMR* no plano, o que está de acordo com os dados de *DRX*

Também se observaram ondas de spin (ver figura 56), para a orientação do campo magnético próximo da normal do plano do filme. No entanto os espectros não são bem resolvidos e portanto não foi possível a determinação com sucesso dos parâmetros *I* e *g* como para o caso da amostra G2680.

Para temperaturas entre 30 e 125 K não foi possível medir o sinal de *FMR* devido a que a amostra destabiliza a sintonização, isto deve-se ao substrato de titanato de estrôncio, porque a constante dielétrica do material cresce rapidamente com o decréscimo da temperatura ($\epsilon \sim 30000$ a 5 K).

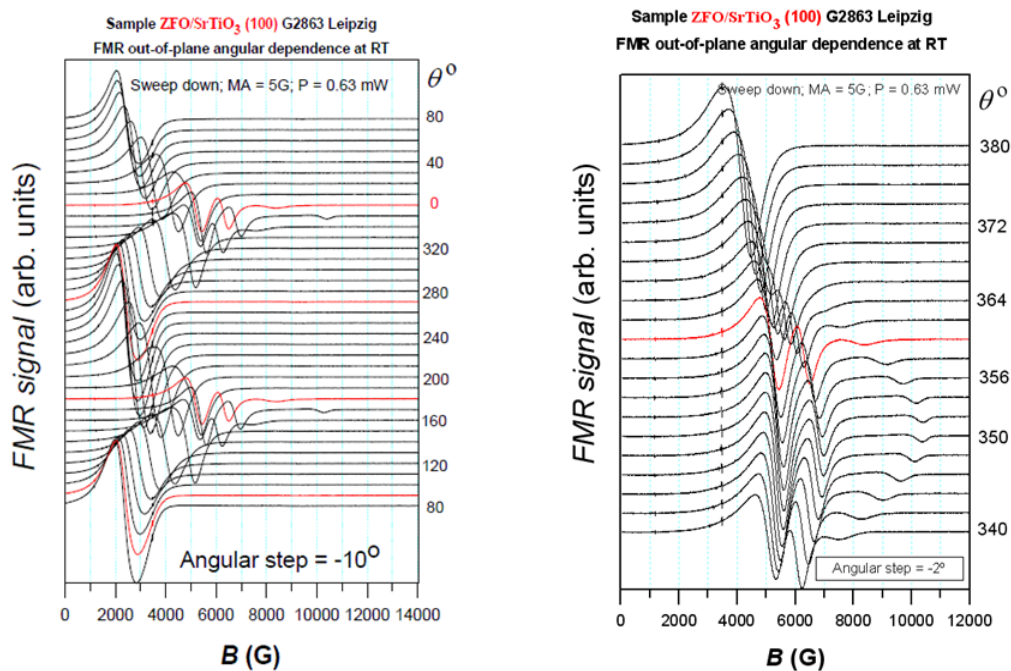


Figura 56. Dependência angular do sinal *FMR* fora de plano da amostra 2863. $T = 300$ K.

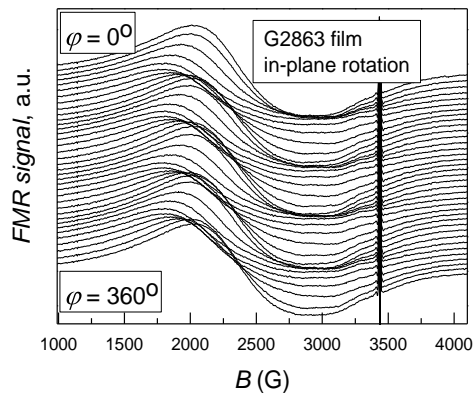


Figura 57. Dependência angular do sinal FMR no plano da amostra G2863. $T = 300$ K.

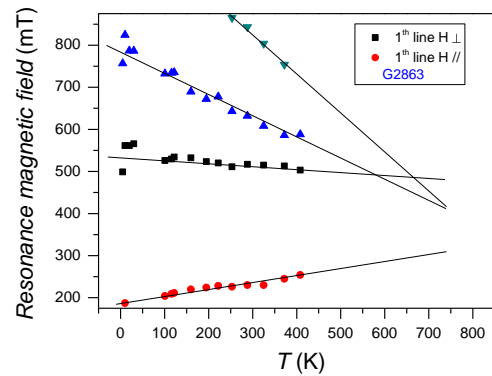


Figura 58. A posição do campo ressonante em função da temperatura permite fazer uma estimativa crua da T de Curie, amostra G2863.

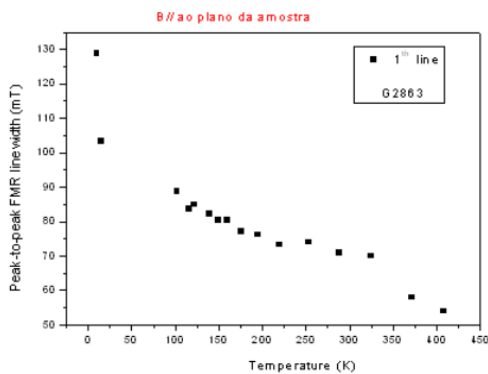


Figura 59. Dependência da largura de linha *FMR* com a temperatura para a orientação do campo magnético no plano da amostra G2863.

Na figura 58 está apresentada dependência do campo ressonante com a temperatura, amostra G2863. A figura 59 mostra a dependência da largura de linha de *FMR* para o campo magnético paralelo ao plano da amostra. Segundo a figura 58, a temperatura de Curie está bem acima dos 500K.

Como nas outras amostras, as medidas de dependências angulares de *FMR* para a rotação do campo magnético no plano, com estas medidas pretendeu-se investigar a influência dos substratos na formação dos filmes. Nesta dependência angular de φ (*in-plane*) do sinal *FMR* da amostra G2863, a influência do substrato de titanato de estrôncio é diferente das amostras crescidas sob safira.

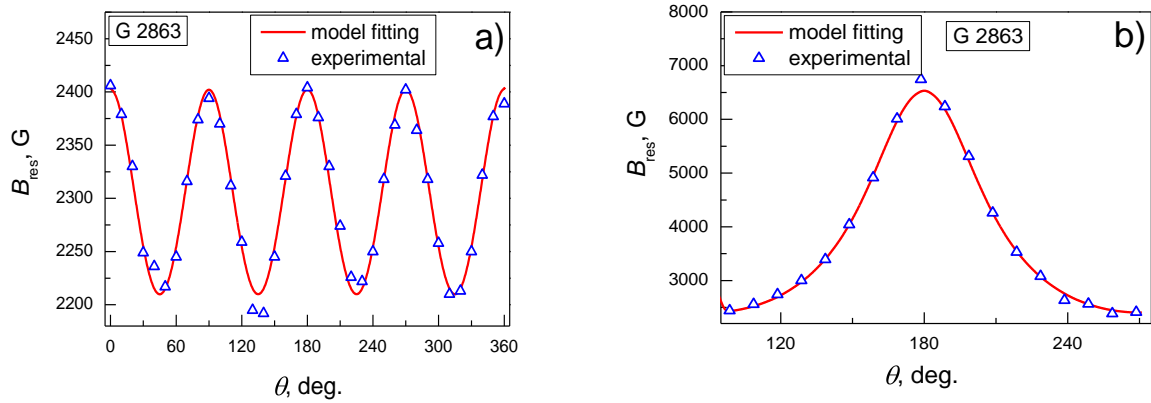


Figura 60. Dependências angulares *in-plane* (a) e *out-of-plane* (b) da amostra G2863. Os triângulos representam os dados experimentais e as linhas os ajustes feitos com o modelo usando $K_{1c} = -1.5 \times 10^4$ erg/cm³ e $M_{\text{eff}} = 235$ emu/cm³.

O melhor ajuste obteve-se usando $k_{1c} = -1.5 \times 10^4$ erg/cm³ e $M_{\text{eff}} = 235$ emu/cm³ ($4\pi M_{\text{eff}} \sim 3.0$ kG). Parâmetros similarmente encontrados na referência (36) para o caso de Fe_3O_4 , a constante de anisotropia é negativa (direções fáceis, eixos [111]) no entanto a magnitude é uma ordem de grandeza abaixo da magnitude de um cristal único de magnetite e três vezes mais pequena que nos filmes de Fe_3O_4 (35) medidas realizadas também à temperatura ambiente. O valor obtido de M_{eff} é cerca de 43% da M_s da Fe_3O_4 . No entanto não é possível obter um valor correto, devido à possível contribuição da anisotropia induzida pelo stress uniaxial do filme. De notar que valores idênticos de M_{eff} foram obtidos na referência (36). A amostra G2864, crescida a $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-5}$ mbar, também exibiu uma anisotropia quadrupla, para medidas de FMR no plano, (Figuras. 65, 66). Para a amostra G2864 os parâmetros que melhor satisfizeram o ajuste do modelo aos dados experimentais, são muito próximos dos parâmetros encontrados para a amostra G2863 ($k_{1c} = -1.4 \times 10^4$ erg/cm³ e $M_{\text{eff}} = 225$ emu/cm³). No entanto nesta amostra a presença de óxidos foi detetada na análise de DRX.

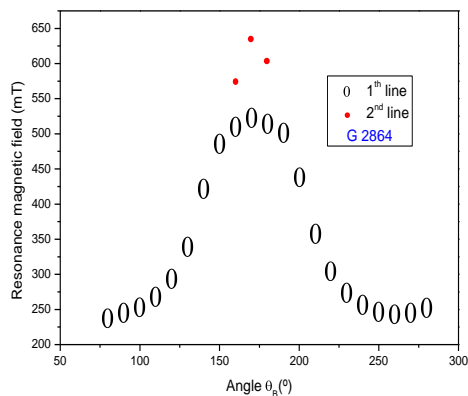


Figura 61. Dependência angular do campo ressonante fora de plano da amostra 2864. $T = 300$ K.

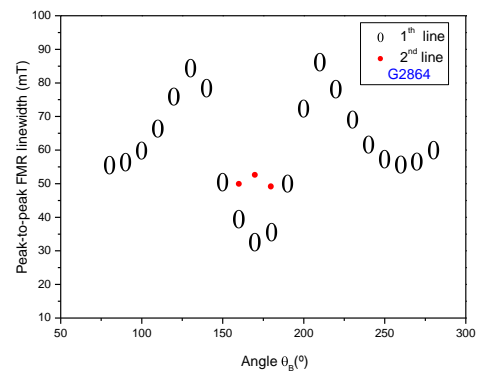


Figura 62. Dependência angular fora de plano da largura de linha FMR da amostra G2864. $T = 300$ K.

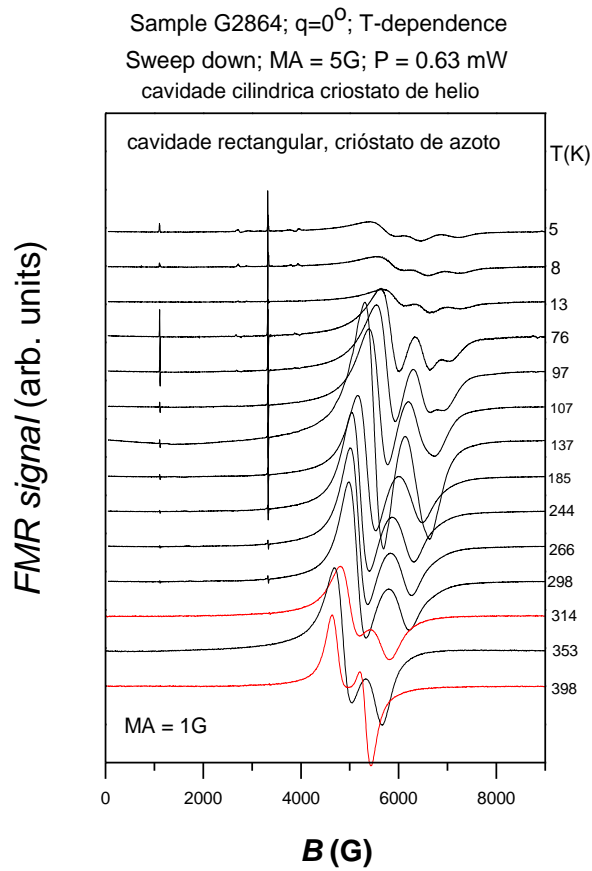


Figura 63. Dependência do sinal FMR com a temperatura da amostra G2864. Orientação normal ao plano do filme.

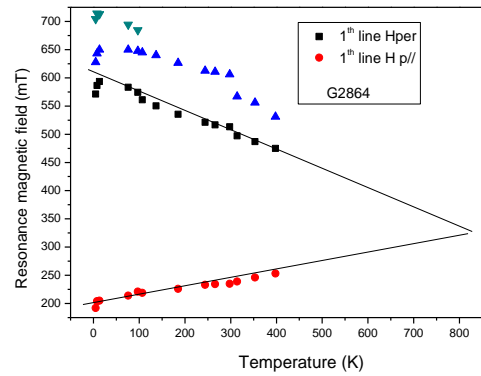


Figura 64. Determinação da T de Curie, posição do campo ressonante em função da temperatura, G2864.

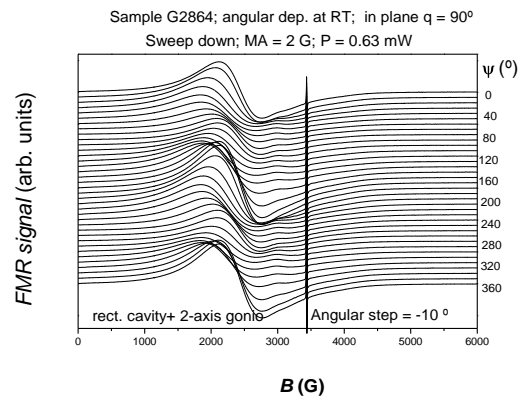


Figura 65. Dependência angular do sinal FMR no plano da amostra G2864. $T = 300$ K.

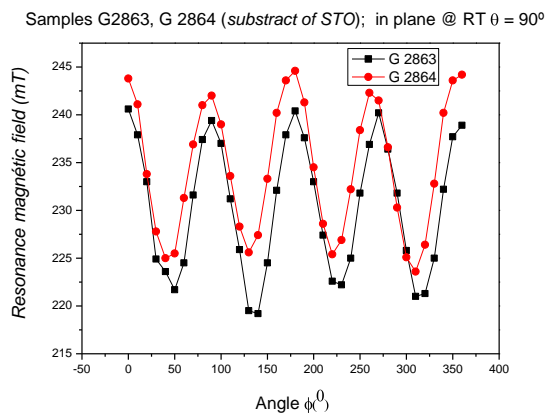


Figura 66. Comparação das dependências angulares do campo ressonante no plano das amostras G2863 e G2864. $T = 300$ K.

7 Conclusões

Medidas de ressonância ferromagnética (*FMR*) foram usadas para o estudo do comportamento magnético de várias séries de filmes finos de *ZFO* crescidos sobre três tipos de substratos. Dados de magnetização estática num *SQUID*, de difração de raios-X (*DRX*) e de espectroscopia por dispersão de energias dos raios-X obtidos nas mesmas amostras foram analisadas em conjunto com os espectros de *FMR* com o intuito de atingir uma interpretação de confiança.

Observámos que existe influência do tipo de substrato usado, temperatura do mesmo durante o crescimento e pressão parcial de oxigénio na qualidade das amostras.

Vê-se que a razão entre as concentrações de *Zn* e *Fe* varia de 0.39 e 0.50, logo os filmes são quase estequiométricos. A única exceção é a amostra G2868, onde se regista um excesso de ferro.

As amostras crescidas para baixas pressões de oxigénio (6×10^{-5} mbar) e para temperaturas abaixo de 1000 K em substratos de safira (amostras G2678 – G2681) não mostraram qualquer reflexão de ferrite de zinco no espectro de raios-X. Também, da análise dos padrões de difração de raio-X, não há evidências de qualquer formação na fase cristalina de óxidos de ferro ou zinco nestes filmes. Muito provavelmente os filmes são metaestáveis, composições complexas de ferro, zinco e oxigénio totalmente desordenadas. Isto pode ser resultado da ausência de um recozimento após crescimento, bem como da impossibilidade do crescimento de filmes de ferrites de zinco em substratos de safira orientados no plano-r.

Nas amostras crescidas sob safira o valor máximo da magnetização volúmica (M_s) encontrado foi de 216 emu/cm³ para a amostra crescida num substrato de safira à temperatura de $T_{\text{sub}} = 670$ K (G2680).

Espectros anisotrópicos de *FMR* foram observados em todos os filmes exceto na amostra que foi crescida sobre um substrato não aquecido. A anisotropia da posição da linha revela a orientação do eixo de magnetização fácil no plano dos filmes. A largura de linha é em todos os casos bastante grande, indicando heterogeneidades internas. Na maioria das amostras, ressonâncias adicionais foram observadas que podem resultar ou de modos superficiais ou da presença de fases magnéticas diferentes ou de ondas de spin.

Mesmo que nenhuma estrutura cristalina pudesse ser atribuída aos filmes crescidos a $T_{\text{sub}} < 1000$ K, ondas de spin bem resolvidas foram detetadas num destes a temperaturas criogénicas. O respetivo parâmetro de *stiffness* ($\sim 8 \times 10^{-8}$ erg/cm).

Pelo contrário, as amostras crescidas em substratos de *STO* e *STO/SRO* a $T_{\text{sub}} = 1000$ K exibem a estrutura da ferrite. Para além disto, nestas amostras vê-se muito bem a influência da pressão parcial de oxigénio na câmara de crescimento: só as amostras crescidas com a pressão mais alta, $P_{O_2} = 2 \times 10^{-3}$ mbar, mostram na difração de raios-X uma orientação da ferrite de zinco na amostra (G2863) e duas orientações da ferrite de zinco na amostra (G2866). É de notar o aparecimento de fases de *Fe₃O₄*, oriundas de baixar a pressão do oxigénio.

Medições de *FMR* revelaram a existência, nos melhores filmes, de anisotropia cúbica. Os valores de magnetização efetiva e parâmetro de anisotropia cúbica ($4\pi M_{\text{eff}} \approx 3.0$ kOe e $k_{1c} = -$

$1.5 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$) foram obtidos através de uma análise detalhada dos espectros de *FMR* da amostra G2863.

A amostra G2864, crescida a $P_{O_2} = 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, também exibiu uma anisotropia quádrupla, para medidas de *FMR* no plano. Para a amostra G2864 os parâmetros que melhor satisfizeram o ajuste do modelo aos dados experimentais, são muito próximos dos parâmetros encontrados para a amostra G2863 ($k_{1c} = -1.4 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ e $M_{\text{eff}} = 225 \text{ emu/cm}^3$). No entanto, nesta amostra a presença de um óxido de ferro foi detetada na análise de *DRX*.

No que diz respeito aos aspetos metódicos de medições de *FMR*, observámos que o substrato de SrTiO_3 para temperaturas entre 30 e 120 K destabilizava toda a sintonização da cavidade com o guia de micro-ondas, dado que SrTiO_3 tem uma constante dielétrica que aumenta rapidamente com o decréscimo da temperatura.

8 Bibliografia

- (1) S.D.Bader, S. S. P. P.. "Spintronics." Annual Review of Condensed Matter Physics 1, 71-77 (2010).
- (2) D. Venkateshvaran, M. Althammer, A. Nielsen, S. Geprags, M. S. R. Rao, S. T. B. Goennenwein, M. Opel, and R. Gross, Phys. Rev. B 79, 134405 (2009).
- (3) U. Luders, A. Barthelemy, M. Bibes, K. Bouzehouane, S. Fusil, E. Jacquet, J. P. Contour, J. F. Bobo, J. Fontcuberta, and A. Fert, Adv. Mater. 18, 1733 (2006).
- (4) M. Sultan and R. Singh FMR Studies on Nanocrystalline Zinc Ferrite Thin Films journal of Physics 200, 072090 (2010).
- (5) Seisuke Nakashima, *et al.*, high magnetization and the high-temperature superparamagnetic transition with intercluster interaction in disordered zinc ferrite thin film, Journal of Physics: Condensed Matter, (2005).
- (6) Aurelian Marcu Transport properties of ZnFe₂O₄ thin films, journal of applied physics 102, 023713 (2007)
- (7) Y. Yamamoto, H. Tanaka, and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 40, L545 (2001)
- (8) M. Bohra, S. Prasad, N. Kumar, D. S. Misra, S. C. Sahoo, N. Venkataramani, and R. Krishnsn, Appl. Phys. Lett. 88, 262506 (2006).
- (9) Y F Chen, D Spoddig and M Ziese, Epitaxial thin film ZnFe₂O₄: a semitransparent magnetic semiconductor with high Curie temperature, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 205004 (2008).
- (10) R. Singh and M. Sultan, J. Appl. Phys. 105, 07A512 (2009).
- (11) Özgür *et al.*, submitted to Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Microwave Ferrites, Part 1: Fundamental properties, (2009).
- (12) Katsuhisa Tanaka, *et all*, structure and high magnetization of rapidly quenched zinc ferrite, Journal of Physics, Vol 59, No. 9, pp. 1611–1618, (1998)
- (13) R. A. McCurrie, Ferromagnetic Materials Structure and Properties. University of Bradford, UK. London, Academic Press inc., (1994).
- (14) G. Hu, J. H. Choi, C. B. Eom, V. G. Harris, and Y. Suzuki, Phys. Rev. B 62, R779 (2000).
- (15) Ch. Kittel, "Introduction to Solid State Physics" (7th ed.).
- (16) Khalil Zakeri Lori Magnetic monolayers on semiconducting substrates: an *in situ* FMR study of Fe-based heterostructures, Dissertation, (2007)
- (17) Stephen Blundell Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press Inc., New York, (2001).
- (18) J. Smith and G. H. Beljers, Phillips Res. Rep. 10, 113 (1955).

- (19) Paul C. Dorsey, Peter Lubitz *et al*, Magnetic Properties of Pulsed Laser Deposited MnZn-Ferrite Films as a Function of Composition *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 31, no. 6, November (1995).
- (20) J. Smith and G. H. Beljers, *Phillips Res. Rep.* 10, 113 (1955).
- (21) S.V. Vonsovskii, "Ferromagnetic Resonance", Oxford, Pergamon
- (22) Charles P. Poole, J. Electron Spin Resonance. New York, John Wiley & Sons (1983) (online).
- (23) Ruth E. Whan, Sandia National Laboratories ASM Metals Handbook Volume 10, Materials Characterization (1986).
- (24) M. Lubecka, L.J. Maksymowicz, R. Zuberek *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 160 (1996)
- (25) J. Bazysynski, Z. Frait. *phys. stat. sol. (b)* 73, K85 (1976).
- (26) Yuri Suzuki, Epitaxial spinel ferrites thin films *Annu. Rev. Mater. Res.* 2001. 31:265–89 (2001)
- (27) Eason, R. Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials, Wiley-Interscience (2007) (online).
- (28) J. Chen and G. Srinivasan *et al*, Observation of superparamagnetism in rf-sputtered films of zinc ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 146 (1995).
- (29) Eason, R. Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials, Wiley-Interscience (2007) (online)
- (30) Bruker analytische Messtechnik, ESP 300E EPR spectrometer user's manual, version 0.1 (1991)
- (31) J. P. Joshi and S.V. Bhat, *Journal of Magnetic Resonance* 168, 284 (2004).
- (32) M.C. Langner, C.L.S. Kantner, Y.H. Chu, L.M. Martin, P. Yu, J. Seidel, R. Ramesh, and J. Orenstein *Phys. Rev. Lett.* 102 177601 (2009)
- (32) D. Venkateshvaran, M. Althammer, A. Nielsen, S. Geprags, M. S. R. Rao, S. T. B. Goennenwein, M. Opel, and R. Gross, *Phys. Rev. B* 79, 134405 (2009).
- (33) R. Singh and M. Sultan, *J. Appl. Phys.* 105, 07A512 (2009).
- (34) C. E. R. Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. P. Heluani, *Phys. Rev. B* 84, 064404 (2011).
- (35) L. McGuigan, R. C. Barklie, R. G. S. Sofin, S. K. Arora, and I. V. Shvets, *Phys. Rev. B* 77, 174424 (2008).
- (36) R. Aragon, *Phys. Rev. B* 46, 5334 (1992).